

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01L 35/34

H01L 35/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99121657.1

[43]公开日 2000年5月10日

[11]公开号 CN 1252625A

[22]申请日 1999.10.12 [21]申请号 99121657.1

[30]优先权

[32]1998.10.12 [33]JP[31]304757/1998

[32]1999.6.15 [33]JP[31]168390/1999

]申请人 株式会社小松制作所

地址 日本东京都

[72]发明人 佐藤泰德 福田克史 池田圭介

富田健一 梶原健 小西明夫

佐佐木喜代治

[74]专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

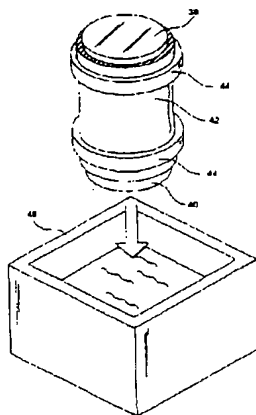
代理人 黄永奎

权利要求书 5 页 说明书 38 页 附图页数 32 页

[54]发明名称 热电半导体材料或元器件及其制造方法与装置

[57]摘要

一种热电半导体材料或元件的制造方法是向橡皮管内填充半导体粉末与溶剂,在用上盖与下盖封住上下方的状态下,由环固定橡皮管的两端。然后,将该橡皮管浸渍于油浴中,利用油压由侧面均等地挤压该橡皮管内的半导体材料,从而提高了切出长方形热电元件的成品率并使表面研磨工艺和压紧工艺成为可能。利用冲压模对长方形烧结体沿挤压方向D加挤压力,通过由挤压模的长方形挤压口挤出,形成截面比成型前小的长方形挤压成型品,提高了热电性能。



ISSN 1000-8424

权 利 要 求 书

5 1. 一种热电半导体材料或元件的制造方法, 为挤压含有层状结构化合物晶粒 (10) 的半导体材料 (12) 制造热电半导体材料或元件的方法, 其特征是所述挤压至少从对一个轴成正交的三个方向进行的。

2. 根据权利要求 1 所述的热电半导体材料或元件的制造方法, 其特征是所述挤压是对所述半导体材料的材料外缘 (24) 的全部侧面同时进行的。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的热电半导体材料或元件的制造方法, 其特征是所述挤压使所述晶粒产生自由起立的取向。

4. 根据权利要求 1 至权利要求 3 的任一项权利要求所述的热电半导体材料或元件的制造方法, 其特征是所述半导体材料为由快速凝固法制造的球形粉 (20)。

5. 一种热电半导体材料或元件的制造方法, 包括有: 限制沿含有层状结构化合物晶粒 (10) 的半导体材料 (12) 一个轴活动的限制工艺; 在限制所述活动的状态下, 至少从对所述的一个轴成正交的三个方向挤压所述半导体材料的挤压工艺。

6. 一种热电组件的制造方法, 包括有: 至少从对一个轴成正交的三个方向挤压含有层状结构化合物晶粒 (10) 的半导体材料 (12), 形成 P 型及 N 型热电半导体元件的工艺; 在所述 P 型及 N 型热电半导体元件的上面及下面, 形成位于所述一个轴上的一对电极 (110) 的工艺。

7. 一种热电半导体材料或元件的制造方法, 由模具 (16) 挤压含有层状结构化合物的晶粒 (10) 的预成型体 (13) 制造热电半导体材料或元件, 其特征是所述预成型体具有多数晶粒 C 面沿一个轴起立取向的; 所述挤压是使所述预成型体的所述一个轴与预成型体的挤压方向一致进行的。

8. 一种热电半导体材料或元件的制造方法, 由模具 (16) 挤压含有层状结构化合物的晶粒 (10) 的预成型体 (13) 制造热电半导体材料或

元件，其特征是所述预成形体 C 面沿一个轴起立取向并且该 C 面具有与该一个轴成正交的另一个轴对向的多数晶粒；所述挤压是使所述预成形体的所述一个轴与该预成形体的挤压方向一致，同时对于与该预成形体的所述另一轴平行的方向加压力进行的。

5 9. 根据权利要求 7 或 8 所述的热电半导体材料或元件的制造方法，其特征是所述预成形体是至少从对一个轴成正交的三个方向对预成形体进行挤压成型的。

10 10. 根据权利要求 7 或 8 所述的热电半导体材料或元件的制造方法，其特征是所述预成形体是将由快速冷辊法制成的薄状粉层压成型的；所述挤压是使所述薄状粉的层压轴与所述挤压方向一致进行的。

11. 根据权利要求 7 至 10 的任一权利要求所述的热电半导体材料或元件的制造方法，其特征是所述预成形体是将由快速凝固法制作的球状粉挤压成型的。

15 12. 一种热电半导体材料或元件的制造方法，包括有：限制含有层状结构化合物晶粒（10）的半导体材料（12）沿一个轴活动的限制工艺；在限制所述活动的状态下，从至少对所述一个轴成正交的三个方向挤压所述半导体材料形成成型体的工艺；将所述预成形体投入模具（16）并沿所述一个轴挤压的工艺。

20 13. 一种热电组件的制造方法，包括有：至少从对一个轴成正交的三个方向挤压含有层状结构化合物晶粒（10）的半导体材料（12）形成成型体的工艺；将所述预成形体投入模具（16）并沿所述的一个轴挤压，形成 P 型及 N 型热电半导体元件的工艺；在所述 P 型及 N 型热电半导体元件的上面及下面形成位于所述一个轴上的一对电极（110）。

25 14. 一种热电半导体材料的制造方法，其特征是包括对具有所希望的组分的热电半导体材料加挤压力，通过由挤压模挤出，形成长方形挤压成型品，使沿挤压方向构成组织的结晶 C 面取向的挤压工艺。

30 15. 一种热电半导体材料的制造方法，其特征是包括对具有所希望的组分的热电半导体材料加挤压力，对挤压方向呈垂直的双轴之中限制其中一方轴向的变形而同时使另一轴向变形，通过由挤压模挤出而形成长方形挤压成型品，使沿着已加变形的方向，沿垂直方向构成组织的结

晶 C 面取向的挤压工艺。

16. 一种热电半导体材料的制造方法，其特征是包括有：通过对具有所希望的组分的热电半导体材料加压，使热电半导体的压粉体或烧结体成型的加压工艺；对所述压粉体或烧结体加挤压力，在对挤压方向呈垂直的双轴中限制一方轴向的变形，同时使所述加工工艺中的加工方向一致的轴向变形，通过由挤压模挤压而形成长方形挤压成型品，使沿施加变形的方向，在垂直方向上构成组织的结晶 C 面取向的挤压工艺。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的热电半导体材料的制造方法，其特征是还包括通过在所述挤压工艺中沿着与加变形的轴向一致的轴向加压，提高所述加压成型品的密度，同时使沿已加压的方向，沿垂直方向构成组织的结晶 C 面取向的压紧工艺。

18. 一种热电元件的制造方法，包括有：通过对具有所希望的组分的热电半导体材料加压力由挤压膜挤压而形成长方形挤压成型品，并使沿挤压方向构成组织的结晶 C 面取向的挤压工艺；由所述的长方形挤压成型品形成向所述挤压方向通以电流的长方形热电元件的热电元件形成工艺。

19. 一种热电元件的制造方法，其特征是包括有：对具有所希望的组分的热电半导体材料的加挤压力，通过对挤压方向垂直的双轴中限制一方轴向的变形，同时使沿另一轴向变形而由挤压膜挤出，形成长方形挤压成型品，使沿已加变形的方向，沿垂直的方向构成组织的结晶 C 面取向的挤压工艺；由所述长方形挤压成型品形成向已加变形的方向，向垂直方向通以电流的长方形热电元件的热电元件形成工艺。

20. 一种热电元件的制造方法，其特征是包括有：通过对具有所希望的组分的热电半导体材料加压而形成热电半导体材料的压粉体或烧结体的成型加压工艺；通过对所述压粉体或所述挤压体加挤压力，在对挤压方向垂直的双轴中限制一方轴向变形，同时沿着与所述加压工艺中的加压方向一致的轴向变形，并由挤压模挤压，形成长方形挤压成型品，并使沿着已加变形的方向，沿垂直方向构成组织的结晶 C 面取向的挤压工艺；由所述长方向形挤压成型品，形成沿着已加变形的方向，沿垂直方向通以电流的长方形热电元件的热电元件形成工艺。

21. 根据权利要求 19 或 20 所述的热电元件的制造方法, 还包括有:
通过沿着与在所述挤压工艺中加变形的轴向相一致的轴向加压, 提高所述挤压成型品的密度, 同时使沿已加压的方向, 沿垂直方向构成组织的结晶 C 面取向的压紧工艺。

22. 一种热电半导体材料, 是以通过对具有所希望组分的热电半导体材料加挤压力, 由挤压模挤压, 沿挤压方向使构成组织的 C 面取向的长方形挤压成型品而形成的。

23. 一种热电半导体材料, 是以通过对具有所希望组分的热电半导体材料加挤压力, 在对挤压方向垂直的双轴中限制一方轴向的变形, 同时沿已施加变形的方向, 沿垂直方向使构成组织的结晶 C 面取向的长方形挤压成型品而形成的。

24. 一种热电半导体材料, 是通过对具有所希望组分的热电半导体材料加压, 形成热电半导体材料的压粉体或烧结体, 进而对所述压粉体或烧结体加挤压力, 在对挤压方向垂直的双轴中限制一方轴向的变形, 同时沿与所述加压工艺中的加压方向一致的轴向变形并由挤压模挤压, 藉此形成使沿加变形的方向, 沿垂直方向构成组织的结晶 C 面取向的长方形挤压成型品。

25. 一种热电元件, 是以对具有所希望组分的热电半导体材料加挤压力, 由挤压模挤压, 形成使沿挤压方向构成组织的结晶 C 面取向的长方形挤压成型品, 然后由所述长方形挤压成型品沿所述挤压方向通以电流并以长方形形成的。

26. 一种热电元件, 是以对所希望的组分的热电半导体材料加挤压力, 在对挤压方向垂直的双轴中限制一方的轴向变形, 同时沿另一轴向变形, 通过由挤压模挤压, 形成使沿加变形, 沿垂直方向构成组织的结晶 C 面取向的长方形挤压成型品, 然后由所述长方形挤压成型品沿加所述变形的方向, 沿垂直方向通以电流并以长方形形成的。

27. 一种热电元件, 是通过对具有所希望组分的热电半导体材料加压, 形成所述压粉体或所述烧结体, 然后对所述压粉体或所述烧结体加挤压力, 在对挤压方向垂直的双轴中限制一方轴向的变形, 同时沿与所述加压工艺中的加压方向一致的轴向变形, 由挤压模挤压, 形成使沿加

变形的方向，沿垂直方向构成组织的结晶 C 面取向的长方形挤压成型品，然后由所述长方形挤压成型品，沿加所述变形方向，沿垂直方向通以电流并以长方形形成的。

28. 一种热电半导体材料的制造装置，包括有：对具有所希望组分的热电半导体材料加挤压力的加压部件；在对通过所述加压部件加挤压力的方向垂直的双轴中限制一方轴向的变形，同时沿另一轴向变形而挤压形成长方形挤压成型品的挤压模。

5

热电半导体材料或元器件及其制造方法与装置

本发明涉及热电半导体材料、热电元件、它们的制造方法及热电元件的制造方法以及热电半导体材料的制造装置，尤其涉及有助于提高热电性能的材料、制造方法、制造装置。

10

迄今，利用热电现象的热电元件是作为热交器和温度传感器利用的。热电现象是珀尔帖效应、汤姆逊效应以及赛贝克效应的总称，分别说明如下。

15

所谓珀尔帖效应是指在向不同种金属连接点通以电流时，在该连接点发生放热或吸热现象，而所谓汤姆逊效应是指在向具有温度梯度的金属通以电流时，在该金属内发生放热或吸热的现象。作为电子致冷器使用的珀尔帖元件，是利用上述珀尔帖效应的热电元件。

20

所谓赛贝克效应是指在将不同种金属连接点保持在不同温度时，在试样的高温一侧或低温一侧产生温差电动势的现象。作为温度传感器使用的热电偶是利用这种赛贝克效应的热电元件。

上述的热电元件结构简单，性能稳定并容易使用，从而对其在半导体激光的温度调节和小型冷藏库的应用正在进行广泛的研究开发。

25

作为上述热电元件的成型材料，现有使用由铋(Bi)及锑(Sb)所组成的系列中选择的一种或二种和由碲(Te)及硒(Se)组成的系列中选择的一种或二种组成的合金。这些化合物为层状结构化合物，是具有起因于晶体结构的热电特性各向异性的半导体材料。

众所周知，作为加工由上述层状结构化合物组成的半导体材料，谋求提高晶粒的微细化及取向度的提高的技术，有单向的凝固法、热压法和挤压法等各种技术。

单向凝固法是生成晶体生长方向受到控制的熔制材料的方法。利用

该方法可得到具有优良取向度的多晶材料。作为单向凝固法的具体例子，已知的有布里奇曼法。然而，却有一个课题是由该单向凝固法制成的多晶材料，其强度低。因而，将用这种方法所制得的多晶材料直接用作热电半导体元件是不理想的。

5 热压法是通过将溶制材料粉末等沿单轴方向压缩而谋求提高材料强度的生成多晶材料的方法。沿单轴方向压缩的理由在于，通过外力作用强制性地使结晶取向一致。利用这些方法可解决上述单向凝固法材料强度低的课题，得到取向性优良的多晶材料。

10 挤压法是将粉末或该粉末成型品投入模具，边用冲压模挤压该模具中的材料边压缩成型的方法。公开该挤压法的已有文献有特开昭 63-138789 和特开平 8-186299 以及特开平 10-56210。利用该方法，由于对整个材料施加了强力，所以可得到更微细的晶粒，而且也提高了材料强度。

15 因此，从结晶取向性及材料强度方面来看，现在作为热电半导体的制造方法而广泛利用的，有热压法、冷压法、挤压法。

然而，近年来，人们希望有更优良的热电性能的热电元件，并要求比上述已有技术更加发展的新技术。

因此，本发明的第一目的在于，提供对提高热电性能有效的热电半导体材料或元件的制造方法以及热电组件的制造方法。

20 还有，用于电子致冷及温差发电的热电元件（热电组件），如图 29 所示，将 P 型半导体 110 与 N 型半导体 120 通过金属电极 130 连接形成 PN 元件对，该 PN 元件对经多个串联排列，并通过对连接部通以电流的方向，一端部发热，而另一端部冷却而构成的。该热电元件的材料可以使用在该利用温度范围内由物质固有常数赛贝克系数 α 和比电阻 ρ 与热导率 K 所表示的性能指数 $Z (= \alpha^2 / \rho K)$ 大的材料。

25 许多热电半导体材料均具有起因于该晶体结构的热电性能的各向异性。即是说，性能指数 Z 由于结晶方位不同而不同。因此，对单晶材料要向热电性能大的结晶方位通电使用。一般说来，各向异性的晶体具有裂开性，材料强度低，因此单晶材料不能作实用的材料，而使用由布里奇曼法等使单向凝固并沿在热电性能大的结晶方位取向的多晶材料。

30

然而，即使是多晶材料而不是像单晶那样，但是材料强度也是低的，也还有在元件加时容易产生元件破坏或缺陷的问题。

也就是说，作为电子致冷元件一般所使用的多晶材料为碲化铋 (Bi_2Te_3)、碲化锑 (Sb_2Te_3)、硒化铋 (Bi_2Se_3) 的混晶系 Bi_2Te_3 系热电材料。这种 Bi_2Te_3 系热电材料是六方晶结构，由 Bi 组成的层与由 Te 组成的层是在六方晶 C 轴上垂直层压的结构。由于具有这样的晶体结构，而具有电性与热性的各向异性，就其热电性能而论，C 面方向与 C 轴方向相比是良好的。因而，在热电性能的良好位置上通过单向凝固法控制晶体生长方向制成熔制材料作为热电元件使用。然而，在晶体结构中 Te 层之间在层压部分 Te 原子相互之间通过范德瓦尔斯键结合的，因此具有显著的裂开性。因此便产生这样的问题，即由于强度低，在由晶体材料制得热电元件时的切削工艺等过程中发生破坏或缺陷，成品率极低，热电元件（热电组件）没有耐久性的问题。

因此，迄今已在进行将熔制材料（凝固材料）粉碎，烧结已粉碎的粉末材料以取得提高材料强度的元件的试验。

烧结材料与熔制材料相比，的确没有裂开性，材料强度获得飞跃地提高，但是却存在下列问题，即作为取得材料强度的代价，从结晶方位的取向变为无序，而具有结晶取向材料成为平缓的分布，由此看来，取向性变低了的热电性能（性能指数 Z）还不如熔制材料。

这样，迄今为止，具有充分强度与热电性能的热电半导体材料是没有的。因此，本发明人曾提出过发明申请（特开平 9-2110624、特开平 9-269389），其内容为通过塑性变形加工的一种，即热锻加工的工艺制造兼具充分强度与热电性能的热电半导体材料。也就是说，将烧结体进行热锻造，通过压缩的外力使 C 面的方向一致，制得了在强度和热电性能上均比已有的熔制材料和烧结材料有所提高。

然而，近年来，要求不仅强度上更优良的单晶，还要具有近的结晶取向，并具有更微细组织的热电元件，即是说，要求要有：

1) 通过使热电元件具有高强度，消除其缺陷与破坏，提高制造时的成品率；

2) 使热电元件的结晶方向更朝一个方向一致，提高热电性能的各向

异性，使热电性能提高；

3) 通过使晶粒更加微细化来降低热导系数 K ，提高热电性能（热导率 K 越小，性能指数 Z 越大）。尤其，可以说，如晶体结构变得微细，则能降低热导率 K 。

5 因此，可以考虑作为能满足这些要求的加工方法 - 塑形变形加工之一的挤压成型加工。

图 30 示出了已有的挤压成型加工的示意图。作为通过挤压成型加工制造的热电元件的发明，可举出有特开昭 63-138789、特开平 8-186299、特开平 10-56210。

10 这些公报中所述的挤压加工，如图 30 所示，采取的方法是，对热电半导体材料圆柱形烧结体 650，通过冲压模沿挤压方向 D 加挤压力，从模具（挤压模）640 的圆柱形挤压口 140a 挤压出，形成比成型前直径小的圆柱形挤压成型品 650'。

15 在挤压成型加工中，圆柱形烧结体 650 在挤压模 640 内受到来自圆周各方向 L 的外力（沿圆周方向均等地压缩）而发生塑性变形。因此，在模具内部材料所受到的外力比热锻造大，而且整个材料都容易受到力的作用。

因此，可很好地进行塑性变形的破坏以及成型中动的再结晶，与热锻造相比，晶粒更加微细。由于晶粒更加微细而使热导率变低，热电性能提高。

20 还有，与热锻造相比较，外力加入的程度良好， C 面容易一致，提高了各向异性，可提高热电性能。

25 还有，进行热锻造时，虽然在成型体内部变形状态不同，热电特性分布不均，但是，挤压成型时，挤压成型体内部的热电性能的分布不均很少。伴随着这样的热电性能特性不均的减少，材料强度的提高，提高了制造时的成品率。

若利用这样的挤压加工，则可满足上述 1) 至 3) 的要求。

30 然而，已有的挤压成型法是将圆柱形挤压成型品 650' 成型的。在圆柱形挤压成型品 650 挤压成型时，带来如下的问题，所以不能采用已有的挤压成型加工方法。

即是说，若采用已有的方法，其前提是，要将由挤压成型所得到的圆柱形挤压成型品 650' 进一步切断成圆板状，由所得到的圆板形热电元件组装成热电组件。

5 虽然，近年来制作的热电组件当然也有使用如上所述的圆板形的热电元件，但是使用切成长方形热电元件者居多。由圆柱形挤压成型品 650' 切出长方形热电元件时，不得不废弃切出长方形时所剩余的部分，成品率极低。

10 还有，挤压成型时，在圆柱形挤压成型品 650' 的侧面表面上附着杂质，同时还形成微小裂纹，附着润滑材料。这些就成了导致电阻增加，降低热电性能的主要原因，还有导致降低强度的主要原因。

因而，为了提高热电性能与强度，需要消除并净化圆柱形挤压成型品 650' 表面上附着的杂质与裂纹等。

15 然而，对圆柱形材料 90' 通过切削等的机械加工进行研磨是很费事儿的。也就是说，因为是圆柱形的材料 90'，所以必需把材料安装在旋转盘上，转动材料进行切削加工，研磨表面，恐怕要增加工时。而且，若要从强度上提高的话，由于原本是脆性材料，在旋转盘上进行切削加工时，恐怕材料会被破坏。

因此，事实上对圆柱形挤压成型品 650' 进行机械加工，研磨表面是不可能的。

20 还有，如上所述，在通过已有的挤压加工所得到的挤压成型品 650' 的表面上，形成微小的裂纹，为了消除这些裂纹，需要提高挤压成型品 650' 的密度。具体说来，可考虑在挤压工艺之后的工艺中进行压紧工艺。所谓压紧工艺，系指将挤压成型品放入模具中，通过密闭锻造进行压缩来增加密度的工艺。

25 然而，在将圆柱形挤压成型品 650' 压紧时，进行不紊乱的排列取向，在现代技术上是是不可能的。

这样就存在着下列的问题，即挤压成型品 650' 为圆柱形，切出长方形热电元件时的成品率低，表面研磨工艺事实上不可能，压紧工艺事实上也不可能，因而不可能直接采用已有的挤压成型加工法。

30 本发明是鉴于上述问题而提出的，其第二个目的在于，提高切出长

方形热电元件时的成品率，使表面研磨工艺、压紧工艺成为可能。

但是，在已有的挤压成型加工法中，通过从圆周的各方向 L 均等地压缩挤入圆柱形烧结体 650，则形成直径较小的圆柱形挤压成型品 650'。

这里，作为热电元件，电流或热流流向晶体（六方晶结构）的底面，即与 C 面一致的方向（C 面水平方向）时，热电性能变为最大。在热电元件的热电性能提高，最大的温差变大时，可得到致冷效率好的热电组件。

因此，在挤压成型时，使构成组织的结晶 C 面沿特定方向一致取向，是重要的。

然而，本发明人等已经搞清：象如上所述那样，采取沿圆周的各方向 L 均等地压缩挤入圆柱形烧结体 650 时，C 面难于沿特定方向一致。

而且，若采用沿圆周的各方向 L 均等地压缩挤入的方法，会在圆柱形挤压成型品 650 的侧面表面附着杂质，形成微小裂纹，容易附着润滑材料。这些均成为导致电阻增加并降低热电性能的主要原因，还成为引起强度下降的主要原因。

本发明是鉴于上述的实际状况而提出的，其第三目的在于，包括为达到上述第二目的在内，使 C 面沿特定方向容易一致，并可降低挤压成型品表面的裂纹等。

但是，在已有的挤压成型加工方法中，采取了烧结成为热电半导体材料原料的粉末并将烧结体 650 放入挤压模 640 中将其挤压而形成挤压成型品 650' 的方法。

图 31 示出了此时的烧结工艺与挤出工艺的样子。

现在如图 31 (a) 所示，在烧结工艺中，在圆柱形模内放入热电半导体材料，通过从圆柱头部开始沿箭头 B 方向加压并压缩材料。尤其，同时还进行加热，烧结材料而形成烧结体 650，这时，对压缩方向 B 沿垂直方向 Cx 使六方晶结构的结晶的底面，即 C 面取向。

其次，如图 31 (b) 所示，在挤压工艺中，沿箭头 D 方向对圆柱形烧结体 650 的圆柱头加挤压力，在挤压模 640 内烧结体 650 受到来自圆周各方向 L 的外力而发生塑性变形，其结果形成成型品 650'。这时，对压缩方向 D 沿垂直方向 Cx 六方晶结构的结晶底面，即 C 面取向。

因此，在烧结工艺与挤压工艺中，C 面一致的方向 90°C 不同，其结果，C 面变得难于一致。因此，对挤压成型品 650' 来说，即使沿着与挤压方向 D 相同的方向通以电流，也得不到所要求的热电性能。

5 本发明是鉴于这种情况而提出的，其第四目的在于，包括为达到上述第二和第三目的在内，通过使挤压工艺前的加压工艺（烧结工艺）时的加压方向与挤压工艺时加压方向一致，通过使 C 面取向度提高，使 C 面强制取向的方向与通以电流的方向一致，更进一步地提高热电性能。

首先，作为达到第一目的的手段，进行如下所述的流程，说明如下。

10 首先，说明本发明第一发明的基本事项，即层状结构化合物的晶体结构。有关晶体结构的知识由于对理解本发明是有用的，因此，以下详细说明。

图 1 是本发明示出层状结构化合物的晶体结构模式透视图。该图列出了以 2: 3 的比例组分比含有 V 族元素与 VI 族元素的层状结构化合物的晶体结构。另外，该图所示出的晶体结构作为 V 族元素设想为铋 (Bi) 及锑 (Sb)，作为 VI 族元素设想为硒 (Se) 及碲 (Te)。

如该图所示，V 族元素与 VI 族元素的化合物具有六方晶结构，在该图中以六角形示出的部分为层状结构化合物的底面，是被称为 C 面的晶面。层状结构化合物是该 C 面沿 C 轴方向多数层压的，同时具有沿 A 轴与 B 轴扩展的结构。

20 载流子由于最容易向与该 C 面平行的方向流，所以可以说层状结构化合物的单晶为电各向异性最高的材料。然而，如前所述，层状结构化合物的层间的结合力低于层面内的结合力，若直接地将单晶作为热电材料使用，在材料强度方面是不理想的。

25 例如，在铋-碲系层状结构化合物中，碲原子之间由于存在着弱的范德瓦尔斯结合（键），所以具有显著的裂开性，并且在接近于单晶状态下，作为热电元件的耐久性不足。因此，通常使用层状结构化合物多晶作为热电半导体材料使用。

图 2 示出为层状结构化合物多晶结构模式透视图。如该图所示，层状结构化合物多晶为微细晶粒 10 的集合体，由单晶可得到更优良的材料强度。

还有，各晶粒 10 的界面（以下称为“晶界”）中由于声子散乱，所以由多数晶粒 10 组成的多晶体形成的热电子元件的热导率具有变低的倾向。因此，从热电性能的面来看，多晶也是理想的结构。

另一方面，如前所述，载流子具有容易沿层状结构化合物 C 面流动的性质，因此，如图 2 所示，各晶粒 10 的 C 面全部沿载流子的进路起立的状态（以下称为“起立取向”），使电阻率变为最低。因此，在使用多晶材料时，使各晶粒 10 起立取向对提高热电性能是重要的。

这里，热电元件的热电性能为：

$$Z = \frac{\alpha^2 \delta}{\kappa} = \frac{\alpha^2}{\rho \kappa} \quad \dots (1)$$

10 式中 Z = 性能指数 $\times 10^{-3}$ ($1/K$)； α = 赛贝克系数 ($\mu V/K$)； δ = 电导率 ($\mu \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)； K = 热导率 (mW/cmK)； ρ = 电阻率 ($\mu \Omega \cdot \text{cm}$)。

若参照上述公式，将晶粒 10 微细化，降低热导率 K ，同时使各晶粒 10 起立取向，降低电阻率 ρ ，可见这些均与提高热电性能有关。

15 在已有的热压及冷压等单轴压的过程中，通过将半导体材料沿单轴方向压缩来实现一种起立取向状态，其结果是得到降低电阻率 ρ 。

图 3 是示出单轴压的晶粒取向倾向模式透视图。该图上示出的六角形物体为将图 2 示出的晶粒 10 简化的物体。该物体的六角面表示出晶粒 10 的 C 面。如该图所示，在沿单轴方向挤压多晶材料时，在该多晶材料中所含有的晶粒 10 由于受到来自外力所加的压力而沿一定的方向取向。

20 这时晶粒 10 的取向方向为对挤压方向 C 面成正交的方向。实际上未得到如图所示的完全的取向，不过，通过单轴压加工的多晶材料具有接近这种状态的倾向。

25 过去，将该图所示的 C 面取向方向设定为通电方向，是为谋求降低电阻率 ρ 的。然而，可以料想由单轴压制造的热电半导体元件的电阻率 ρ 不象想的那样低，但距离如该图所示的完全取向的状态尚远。

因此，为谋求设想的转换，不是使 C 面沿一定方向一致，着眼于对载流子进行方向起立的一点，并考虑了如下状态。

图 4 为示出自由起立取向的状态模式透视图。如该图所示，在以载

流子的进行方向为 Z 轴时，晶粒 10 的 C 面对 X 轴及 Y 轴不论怎样面向，若为该 C 面沿 Z 轴为起立状态（以下称为“自由起立取向”），则均可降低电阻率 ρ 。

该自由起立取向与如图 3 所示的一定方向的取向不同，晶粒 10 的 C 面对于 X 轴及 Y 轴具有可任意面向的自由度。由于允许这样的自由度，方可适用脱离了已有的所谓单轴压的固定概念的工艺。

根据上述观点反复地进行研究，其结果，提出一种所谓“至少从对一个轴（即通电方向）成正交的三个方向挤压”的设想。即是说，晶粒 C 面由于具有与挤压方向成正交的方向的性质，所以若沿通电方向由正交方向挤压，则晶粒 C 面与通电方向平行地一致。

但是，关于“沿通电方向由正交方向挤压”这一点，就已有的单轴压而论，可以说是相同的。但是，在上述设想中却包含了所谓“至少从三个方向挤压”的特有的概念，与已有的单轴挤压不同。这种从三个方向挤压的概念，由于允许所述的自由度，是最初可适用的概念，因此不可能由已有的单轴挤压可很容易联想得到的。

进而，应该更进一步提高热电半导体元件性能，也包括挤压方法的讨论在内，以下说明其结果。

如前所述，挤压方法为对晶粒微细化与提高取向度有效的手段。然而，在已有的挤压方法中的确可以谋求微细化，但取向度并没有提高到想象的那种程度。究其原因，可认为主要在于挤压材料的取向性。

也即是说，通常挤压方法所使用的材料，如前所述为形成粉末的材料（以下称为“预成型体”）。粉末由于结晶取向是无序的，因此即使单纯地将其挤压，在挤压之前，结晶取向不一致，不能在充分的状态下成型。

因此，在将预成型体的结晶取向一致之后，研究了挤压结构。这里，重要的点为预成型体的取向方向与挤压方向的关系。即是说，即使预成型体的取向性如何地优良，若在挤压时，对预成型体所加的压力不能激活该预成型体的取向性，则相反会成为使结晶取向紊乱的原因。

因此，为了给预成型体的取向方向与挤压方向的关系下定义，首先需要充分理解挤压法的特征。

如前所述，所谓挤压法是用冲压模挤压投入模具中的多晶材料的方法。用于这种挤压的模具由于具有沿挤压方向挤入的形状，所以通过这种模具的多晶材料被压缩。即是说，挤压方法中，多晶材料受到来自模具壁面的垂直抗力而沿挤压方向与正交方向挤入的。

5 这意味着，通过挤压，所述的自由起立取向可在多晶材料内作出的重要见解。着眼于这一点作进一步的研究时，可得这样的设想，若与通过挤出预成型体的结晶取向作出取向一致，则会有效地进行挤压取向的控制。即是说，使“预成型体的结晶取向与挤压方向一致”。

10 本发明的第一发明是基于如前所述的“至少从对一个轴成正交的三个方向挤压”的构想和使“预成型体的结晶取向与挤压方向一致”的两种构想，谋求解决所述课题的。

15 还有，本发明的第二发明的热电半导体材料制造方法中，为了达到所述的第二目的，其特征是包括有，对具有所希望组分的热电半导体材料加挤压力并由挤压模挤压而形成长方形挤压成型品，并使沿挤压方向构成组织的结晶C面取向的挤压工艺。

20 本发明的第三发明的热电半导体材料的制造方法中，为达到上述的第三个目的，其特征是包括有对具有所希望组分的热电半导体材料加挤压力，在对挤压方向垂直的双轴中限制一方轴向的变形，同时使另一轴向变形，通过由挤压模挤压，形成长方形挤压成型品，使沿加变形的方向，沿垂直方向构成组织的结晶C面取向的挤压工艺。

25 本发明的第四发明的热电半导体材料的制造方法中，为了达到上述第四目的，其特征是包括有：通过对具有所希望组分的热电半导体材料加压，形成热电半导体材料的压粉体或烧结体的加压工艺；对所述压粉体或所述烧结体加挤压力，通过在对挤压方向垂直的双轴中限制一方轴向的变形，同时沿与所述加压工艺中的加压方向一致的轴向变形，并使沿变形方向，沿垂直方向构成组织的结晶C面取向的挤压工艺。

30 本发明的第五发明的热电半导体材料的制造方法中，包括第三发明或第四发明在内，其特征是通过沿着与所述挤压工艺中加变形的轴向一致的轴向加压，提高所述挤压成型品的密度，同时使沿加压的方向，沿垂直方向构成组织的结晶C面取向的压紧工艺。

本发明的第六发明的热电元件的制造方法中，为了达到所述第二目的，其特征是包括有：对具有所希望组分的热电半导体材料加挤压力并由挤压模挤压，形成长方形挤压成型品，使沿所述挤压方向构成组织的结晶 C 面取向的挤压工艺；由所述长方形挤压成型品，形成沿所述挤压方向通电流的长方形热电元件的热电元件形成工艺。

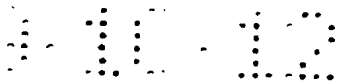
5 本发明的第七发明的热电元件制造方法中，为了达到所述第三目的，其特征是包括有：对具有所希望组分的热电半导体材料加挤压力，通过在对挤压方向垂直的双轴中限制一方轴向的变形，同时沿另一轴向变形，由挤压模挤压，形成长方形挤压成型品，并使沿加变形方向，沿垂直方向构成组织的结晶 C 面取向的挤压工艺；由所述长方形挤压成型品，形成沿加所述变形方向，沿垂直方向通以电流的长方形热电元件的热电元件形成工艺。

10 本发明的第八发明的热电元件的制造方法中，为了解决上述第四课题，其特征包括有：通过对具有所希望组分的热电半导体材料加压，形成热电半导体的压粉体或烧结体的加压工艺；通过对所述压粉体或烧结体加挤压力，在对挤压方向垂直的双轴中限制一方轴向的变形，同时沿与所述加压工艺中的加压方向一致的轴向变形，并由挤压模挤压，形成长方形挤压成型品，使沿加变形的方向，沿垂直方向构成组织的结晶 C 面取向的挤压工艺；由所述长方形挤压成型品，形成沿加所述变形的方向，沿垂直方向通过以电流的长方形热电元件。

20 本发明的第九发明的热电元件的制造方法，其特征是在第七或第八发明在内，还包括通过沿与在所述挤压工艺中加变形的轴向一致的轴向加压，提高所述挤压成型品的密度，同时使沿加压方向，沿垂直方向构成组织的结晶 C 面取向的压紧工艺。

25 本发明的第十发明的热电半导体材料中，为了达到上述第二目的，其特征是，通过对具有所希望组分的热电半导体材料加挤压力并由挤压模挤压，形成作为沿挤压方向构成组织的结晶 C 面取向的长方型挤压成型品形成的热电半导体材料。

30 本发明的第十一发明的热电半导体材料中，为了解决上述第三课题，其特征是通过对具有所希望组分的热电半导体材料加挤压力，在对挤压



方向垂直的双轴中限制一方轴向的变形，同时沿另一轴向变形并由挤压模挤压，形成作为沿加变形的方向，沿垂直方向构成组织的结晶 C 面取向的长方形挤压成型品的热电半导体材料。

5 本发明的第十二发明的热电半导体材料中，为了解决上述第四课题，其特征是通过对具有所希望组分的热电半导体材料加压，形成热电半导体材料的压粉体或烧结体，进而对所述压粉体或烧结体加挤压力，在对挤压方向垂直的双轴中限制一方轴向的变形，同时沿与所述加压工艺中加压方向一致的轴向变形，并由挤压模挤压，形成作为沿加变形方向，沿垂直方向构成组织的结晶 C 面取向的长方形挤压成型品的热电半导体材料。

10 本发明的第十三发明的电子元件中，为了解决上述第三课题，其特征是通过对具有所希望组分的热电半导体材料加挤压力并由挤压模挤压，形成沿挤压方向构成组织的结晶 C 面取向的长方形挤压成型品，然后形成沿所述挤压方向通以电流，并以长方形形成的热电元件。

15 本发明的第十四发明的热电元件中，为了解决上述第三课题，其特征是通过对具有所希望组分的热电半导体材料加挤压力，在对挤压方向垂直的双轴中限制一方轴向的变形，同时沿与所述加压工艺中的加压方向一致的轴向变形并由挤压模挤压，形成沿加变形的方向，沿垂直方向构成组织的结晶 C 面取向的长方形挤压成型品，进而由所述长方形挤压成型品形成沿加所述变形方向，沿垂直方向通以电流并以长方形成型的热电元件。

20 本发明的第十五发明的热电元件中，为了解决上述第四课题，其特征是通过对具有所希望组分的热电半导体材料加压，形成热电半导体材料的压粉体或烧结体，进而对所述压粉体或所述烧结体加挤压力，在对挤压方向垂直的双轴中限制一方轴向的变形，同时在沿着与所述挤压工艺中的方向一致的轴向变形，由挤压模挤压并形成沿加变形的方向，沿垂直方向构成组织的结晶 C 面取向的长方形挤压成型品，然后由所述长方形挤压成型品，沿加所述变形方向、沿垂直方向通以电流并以长方形形成热电元件。

30 本发明的第十六发明的热电半导体材料的制造装置中，为了解决上

述第三课题，其特征是包括有：对具有所希望组成的热电半导体材料加挤压力的加压部件；对通过所述加压部件加挤压力的方向垂直的双轴中限制一方轴向变形，同时沿另一轴向变形，挤压长方形挤压成型品的挤压成型的挤压模。

5 也就是说，利用本发明的第二发明的热电半导体材料的制造方法、第六发明的热电元件的制造方法、第十发明的热电半导体材料、第十三发明的热电元件，如图 23 所示，对热电半导体的长方形烧结体 65 通过冲压模 63 对挤压方向 D 加挤压力，通过由模具（挤压模）64 的长方形挤压口 64a 挤压，形成比成型前截面小的长方形挤压成型品 65'。

10 在这种挤压成型加工中，长方形烧结体 65 在挤压模 64 中受到来自侧面方向 E 的外力发生塑性变形。因此，在模具内部材料所受到的外力与热锻造相比是大的，而且力很容易地给予全部的材料。如图 23 所示，可只沿一方的单轴方向 E 挤入烧结体 65 侧面变形，也可如图 23 所示，沿双轴向 E、F 挤入烧结体 65 侧面变形。

15 因此，能很好地进行由于塑性变形而产生的破坏和在成型中动的再结晶，与热锻造相比，晶粒会更微细化，由于晶粒更微细化，降低热导率 κ ，提高热电性能。

而且，与热锻造相比，加外力的程度是良好的，C 面容易一致，并可提高各向异性和热电性能。

20 还有，利用热锻造时，在成型体内部变形状态不同，热电特性的分布有不均，但是，在利用挤压成型时，在成型体内部热电性分布不均少。随着这种热电特性不均的减少，材料强度提高了，从而增加了制造时的成品率。

25 还有，挤压成型品 65' 是以长方形成型的，所以如图 28 (e) 所示，可有效地切除长方形热电元件 160，飞跃地提高了制造的成品率。还有，长方型挤压成型品 65' 的表面是平坦的，因此，通过机械加工可极其容易地研磨表面。还有，挤压成型品 65' 是长方形的，因此如图 28 (d) 所示，将挤压成型品放入模具可进行压紧。

30 如上所述，根据本发明产生挤压成型的优点，与热锻造相比，可提高热电性能，同时解决了已有挤压成型中所产生的问题，提高了切出长

方形热电元件的成品率，并使表面研磨工艺和压紧工艺成为可能。

还有，利用本发明的第三发明、第五发明的热电半导体材料的制造方法、第七发明、第九发明的热电元件的制造方法、第十一发明的热电半导体材料、第十四发明的热电元件、第十六发明的热电半导体材料的制造装置，如图 23 所示，对热电半导体材料的长方形烧结体 65，通过
5 冲压模 63 沿挤压方向 D 加挤压力，由模具（挤压模）64 的长方形挤压品 64a 挤压，形成比成型前截面小的长方形挤压成型品 65'。

在此挤压成型加工中，长方型烧结体 65 在挤压模 64 内对挤压方向 D 垂直的双轴 E、F 中限制一方轴方向变形，同时沿另一轴 E 方向变形。
10 因此，如图 27(C)所示，沿加变形的方向 E，沿垂直方向 Cx C 面容易变为一致，并且还降低了挤压成型品 65' 的表面裂纹等。

尤其，在上述本发明的第二发明、第三发明、第六发明、第七发明、第十发明、第十一发明、第十三发明、第十四发明、第十六发明中，在挤压工艺中挤压成型加工对象“热电半导体材料”的概念中包括有只将
15 热电半导体材料的原料混合的材料、将混合的原料加热熔融后由单向凝固的凝固熔制材料、将熔制材料粉碎的熔制材料粉末、将熔制材料粉碎的粉末加压固定的压粉体、将熔制材料粉碎的粉末通过热压装置同时进行加压和烧结的热压品（加压烧结体）、加压（压粉）后进行烧结的加压烧结品或热锻造的热锻造品等。

还有，利用本发明的第四发明、第五发明的热电半导体材料的制造方法、第八发明、第九发明的热电元件的制造方法、第十二发明的热电半导体材料、第十五发明的热电元件，如图 27(a)、(b)、(c)所示，在烧结工艺中沿方向 B 对热电半导体材料加压，形成烧结体 65。尤其，还可不进行加热，只对热电半导体材料加压也可形成压粉体。通过在加
25 压工艺中，对长方形烧结体 65 通过冲压模沿挤压方向 D 加挤压力，并由模具（挤压模）64 的长方形挤压口 64a 挤压，形成比成型前截面小的长方形挤压成型品 65'。

在这样的挤压成型加工中，长方形烧结体 65 在挤压模 64 内对挤压方向 D 垂直的双轴 E、F 中限制一方轴 F 方向的变形，同时沿与烧结工艺
30 中的加压方向 B 一致的轴 E 方向变形。

因此，在烧结工艺与挤压工艺中，通过压缩，C面一致的方向变为一致，其结果，C面很容易变为一致。因此，C面的取向度飞跃地提高，并且由于C面强制地取向的方向与通以电流的方向K一致，更加提高了热电性能。

5 在上述的各发明中挤压成型加工时，也可以在最佳温度范围内加热热电半导体材料。但是，希望不要造成由于比再结晶温度低的温度使成分升华而产生性能差和由于晶粒生长而丧失取向。还希望不要有不能进行烧结不能固化的低温度。

10 本发明所使用的热电半导体材料为 Bi_2Te_3 系半导体材料或 BiSb 系半导体材料。

这里，所谓的 Bi_2Te_3 系热电半导体材料，系指由 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y+z \leq 3$) 所表示的、晶体中含有杂质的材料。同样，所谓 BiSb 系半导体材料，系指由 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 < x < 1$) 所表示的、晶体中含有掺杂的杂质的材料。

15 以下对附图作简单说明。

图1为表示层状结构化合物晶体结构的模式透视图。

图2为表示层状结构化合物多晶结构的模式透视图。

图3为表示单轴挤压晶粒取向倾向的模式透视图。

图4为表示自由起立取向的晶粒状态的模式透视图。

20 图5为表示形成圆形预成型体工艺实施状态的模式透视图。

图6为表示由图5所示的工艺得到的预成型体取向状态的模式透视图。

图7为表示形成矩形预成型体工艺实施状态的模式透视图。

图8为表示由图7所示工艺得到的预成型体取向状态的模式图。

25 图9为表示通过图5及图7所示的工艺在预成型体内部产生起立现象的示意模式透视图。

图10为表示本发明第二种形式的圆形挤压工艺实施状态的透视图。

图11为表示本发明第二种形式的矩形挤压工艺实施状态的透视图。

30 图12为表示使用本发明第二种形式的层压材料的挤压工艺实施状态的透视图。



图 13 为表示挤压由单轴挤压成型的预成型体的挤压工艺的透视图。

图 14 为表示本实施例的热电组件制造流程的工艺图。

图 15 为表示制造球形粉 20 的方法的透视图。

图 16 为表示制作粉碎粉 22 的方法透视图。

5 图 17 为表示制作薄形粉 18 的方法部分剖视图。

图 18 为表示图 14 所示的预成型体形成工艺的第一程序的透视图。

图 19 为表示图 14 所示的预成型体形成工艺的第二程序的透视图。

图 20 为表示图 14 所示的预成型体形成工艺的第三程序的透视图。

10 图 21 为表示通过图 14 所示的流程制造的热电组件 100 的结构透视图。

图 22 为表示实施形式的挤压成型装置外观图。

图 23 为表示实施形式的挤压模结构的透视图。

图 24 为表示另一实施形式的挤压模结构的透视图。

图 25 为表示在挤压模上加栓的挤压成型装置构成例的透视图。

15 图 26 (A)、(B) 分别表示为在挤压模上插入活塞的挤压成型装置构成例的透视图。

图 27 (a)、(b)、(c) 为说明实施例的烧结工艺与挤压工艺的图。

图 28 (d)、(e) 为说明实施形式的压紧工艺、切出工艺的图。

图 29 为表示热电元件 (热电组件) 外观的透视图。

20 图 30 为表示已有的挤压模结构的透视图。

图 31 (a)、(b) 为说明已有的挤压成型加工的烧结工艺与挤压工艺图。

图 32 为表示从挤压成型品前端的距离与密度比关系的曲线图。

图 33 为表示从挤压成型品前端的距离与贝塞克系数关系的曲线图。

25 图 34 为表示从挤压成型品前端的距离与比电阻关系的曲线图。

图 35 为表示从挤压成型品前端的距离与功率因数的关系的曲线图。

图 36 为表示从挤压成型品前端的距离与比电阻各向异性比关系的曲线图。

30 图 37 为表示温度与赛贝克系数关系曲线图, 比较挤压成型品与热锻造品的曲线图。

图 38 为表示温度与比电阻关系的曲线图，比较挤压成型品与热锻造品的曲线图。

图 39 为表示温度与热导率关系的曲线图，比较挤压成型品与热锻造品的曲线图。

5 图 40 为表示温度与性能指数关系的曲线图，比较挤压成型品与热锻造品的曲线。

图 41 为以放大约 400 倍的热锻造品显微镜照片。

图 42 为以放大约 400 倍的挤压成型品组织的显微镜照片。

10 基于上述构思所想到的本发明一个特征在于，至少从对一个轴成正交的三个方向进行含有层状结构化合物的晶粒的半导体材料的挤压。所谓一个轴是指相当于热电半导体元件通电方向的轴，通过对这个轴成正交方向的挤压，晶粒 C 面接近于与通电方向平行的状态。

15 还有，通过至少从三个方向的挤压，在半导体材料中产生晶粒自由起立取向，可谋求降低电阻率 ρ 。这种自由起立取向与已有的由单轴挤压所达到的单轴取向不同，是自由度较高的取向。

具有上述自由起立取向的材料由于热电性能的各向异性高，因此作为热电半导体材料是有用的。加之，由于具有由挤压法达到的与结晶取向类似的结晶取向，所以作为挤压材料也是有用的。产生自由起立取向的本发明对于已有的单轴挤压也可以表现为多轴挤压。

20 本发明的第二特征在于，使预成型体 C 面的起立轴与该预成型体挤压方向一致。挤压法由于具有沿预成型体的挤压方向使晶粒 C 面起立的特性，所以若使预成型体 C 面的起立轴与挤压方向一致，则挤压时对晶粒发挥作用的力即成为适于预成型体的结晶取向的力，从而可望提高取向度。

25 第一种形式

本发明的第一种形式是制造具有自由起立取向的热电半导体材料或热电半导体元件的发明。以下参照图 5 至图 9 说明本发明第一种形式的构成。还有，在以下的说明中，将由这种第一种形式制造的热电半导体材料或热电半导体元件称为预成型体。

30 图 5 为表示形成圆形预成型体工艺实施的模式透视图。如该图所示，

在本发明的第一种形式中，首先，至少从对一个轴成正交的三个方向挤压半导体 12。这里，该半导体材料 12 的材料外缘 24 设定为圆柱形的。即是说，从沿该圆柱形中心轴成直交的至少三个方向挤压该圆柱形的侧壁。

5 这时的挤压也可以在使圆柱形的上下面自由状态下进行，还有，也可以在圆柱形的上下面设置支撑，限制半导体材料 12 的上下动的状态下进行。若在限制上下方向活动的状态下挤压，则由于抑制了压缩材料的伸展，所以压缩率变高，并可得到更强固的成型体。

如该图所示，所谓半导体材料 12 是包括有由迅速冷辊法制作的薄形粉 18、由离心粉化法迅速冷凝法制作的球形粉 20、将由单向冷凝法等所得到的熔制材料粉碎而制作的粉碎粉 22 等材料。

10 这些材料是所述的层状结构化合物。薄形粉 18 是晶粒 C 面对膜厚垂直取向的多晶薄膜、球形粉 20 是晶粒 C 面呈放射形取向的多晶粒、粉碎粉 22 是晶粒 C 面沿一定方向取向的多晶粉末。这些多晶材料都是热电半导体领域已知的材料，因此对其制造方法的详细说明从略。

15 挤压半导体材料 12 的挤压方向 P，如该图所示，对该圆柱形的中心轴以放射形设定是理想的，对其整个的侧面同时以均等的力挤压是更为理想的。所谓侧面是意味着包围圆柱中心轴的面。对圆柱形侧面整体均等地挤压方法将在以后的实施例中详细说明。

20 图 6 为表示由图 5 所示的工艺得到的预成型体取向状态的模式图。该图 (a) 为图 5 的俯视图，该图 (b) 为图 5 的侧视图。由图 5 工艺所得到的预成型体 13，如该图 (a) 及 (b) 所示，其材料外缘 24 成为由挤压而被压缩的形状。

其结果，晶粒 10 沿与挤压方向成正交的方向起立，圆柱形中心轴成为晶粒 10 C 面的起立轴。然后，所得到的预成型体 13 如该图 (b) 的放大图所示，晶粒 10 成为自由起立取向的状态。

25 还有，若将上述挤压加热，则预成型体 13 便成为烧结体，若根据需要进行切割，则可将其直接作为热电半导体元件使用。还有，将在这个阶段所得到的预成型体 13 作为挤压材料使用，则可得到取向度更高的热电半导体材料。关于这一例将在以后叙述。

图 7 为表示形成矩形预成型体工艺实施状态模式透视图。如该图所示，本发明即使在半导体材料 12 的材料外缘 24 为矩形的情况下，也可适用。在这种情况下，将挤压方向 P 设定在该矩形的全部侧面。例如，如该图所示，半导体材料 12 的材料外缘 24 为长方形体时，对该长方形体 4 的侧面分别设定挤压方向 P。材料外缘 24 在五边角柱、六边角柱等多边角柱的情况下是同样的，若对该多边角柱分别设定挤压方向 P，则可产生晶粒的自由起立取向。

图 8 为表示由图 7 所示的工艺得到的预成型体取向状态模式图。该图 (a) 为图 7 的俯视图。该图 (b) 为图 7 的侧视图。由图 7 工艺所得到的预成型体 13 也与所述圆形预成型体相同，材料外缘 24 成为由挤压而被压缩的形状。

其结果，晶粒 10 沿与挤压方向成正交的方向起立，长方形中心轴成为晶粒 10 C 面的起立轴。然后，所得到的预成型体 13 如该图 (b) 的放大图所示，晶粒 10 成为自由起立取向的状态。

图 9 为表示通过图 5 及图 7 所示的工艺在成型体内部产生起立现象的示意模式透视图。如该图所示，半导体 12 中所含有的晶粒 10 当初 C 面的方向是分散的，但是经过由侧面的挤压而强制地起立，则 C 面对一个轴，即 C 面对起立轴成平行。

这时，晶粒 10 由于从包围 C 面起立轴的方向挤入的方式受到挤压，所以预成型体的结晶取向成为自由起立取向。因此，若沿通电流的方向设定该 C 面的起立轴，则可制造电阻率 ρ 低的热电半导体元件。

如上所述，若采用本发明的第一种形式，则由层状结构化合物组成的半导体材料要经过多轴挤压，因此可在该半导体材料中产生自由起立取向。其结果，可得到电阻率 ρ 低的热电半导体材料，并可望提高热电性能。

还有，这种自由起立取向与由挤压法产生的结晶取向相类似，所以由本发明第一种形式所制造的预成型体最适于用作挤压材料。关于这一点，将在下列第二种形式中详细叙述。

第二种形式

本发明的第二种形式是提供对提高取向度有效挤压方法的发明。还

有，在以下的说明中，凡对按照所述第一种形式的构成要素，均用相同的符号，并对其说明从略。

图 10 为表示本发明第二种形式的图形挤压工艺实施状态的透视图。如该图所示，在本发明第二种形式中，由模具 16 挤压 C 面起立取向的预成型体 13，形成预成型体 13 进一步受压缩的挤压成型体 14。

这里重要的是，使预成型体 13 的 C 面起立轴与该预成型体 13 的挤压方向一致，其理如下。

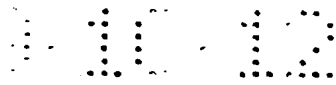
首先，所谓挤压法是将以 A0 径投入预成型体 13 沿一定方向挤压，压缩成 A1 径的方法。在此挤压期间，预成型体 13 中的晶粒 10 受到来自模具 16 侧壁全部的垂直阻力而发生变形。其结果，所得到的挤压成型体 14 中的晶粒 10，成为 C 面沿与挤压方向平行地起立。也即是说，挤压方法中，挤压方向变为 C 面的起立轴。

因此，若使预成型体 13 的结晶取向一致，使其 C 面的起立轴与挤压方向一致，则预成型体 13 的结晶取向通过挤压对更加一致的方向发挥作用，因而更能提高取向度。在本发明中，具有起立取向的预成型体 13 由于沿其起立轴挤压，所以可得到具有优良结晶取向的挤压成型体 14。

这里，如图 10 中放大图 1 所示，预成型体 13 的结晶取向可参照自由起立取向的情况。即是说，该预成型体 13 是由所述第一种形式形成的。如该放大图 1 所示，在该预成型体 13 的阶段还不是完全的起立状态，但是，在由模具 16 挤压压缩时，如该图放大图 2 所示，成为良好的起立状态。也就是说，这种挤压对预成型体 13 的结晶排列沿更加一致的方向发挥了作用。

反之，若参照预成型体 13 的结晶取向为无序的情况，为了使这种无序的取向变成起立状态，需要庞大的能量，因此只通过挤压，往往不能得到良好的起立取向。同样，在 C 面的起立轴与挤压方向之间有巨大角度差时，只靠挤压也不能充分地消除这种角度差，因此不能希望取向度那么提高。也就是说，在残存有起立未中断的晶粒的状态下，成为挤压成型体 14。关于这一点过去是认识不清楚的。

例如，如果考虑到下列状态，是容易理解的。即是说，若设想 C 面对挤压方向呈倒 90°状态的晶粒，则在进行挤压的过程中，该晶粒会从



呈倒 90°状态缓缓地起立起来，转向 C 面与挤压方向成平行的状态。

因此，若 C 面的取向方向与挤压方向的角度差越大，则晶粒起立所需的能量越大，因此，在挤压过程中残留有未充分起立的晶粒。

于是，在本发明中，由挤压的初始材料预成型体 13 的阶段，就具有一定程度的取向度，通过使该预成型体 13 的取向方向与挤压方向一致，晶粒成为容易起立的状态。因而，在本发明的第二种形式下所使用的预成型体 13 是由所述第一种形式所得到的高取向性的材料，这是理想的。

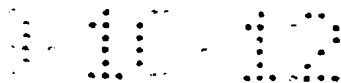
图 11 为表示本发明第二种形式的矩形挤压工艺实施状态的透视图。如该图所示，使预成型体 13 的 C 面的起立轴与挤压方向一致的概念，不仅限于用圆柱形模具 16 挤压圆柱形预成型体的情况，而且也可适用于矩形模具 16 挤压矩形预成型体 13 的情况。

在这种情况下，该图中放大图 1 所示出的不完全的自由起立取向，如该图中的放大图 2 所示，成为最佳状态。还有，该图上所示的矩形模具 16 是沿 Y 轴向压缩预成型体 13，并使沿 Z 轴向伸长的挤压成型体 14 成型的。但是，也可以使用如图 12 所示的沿 X 轴及 Y 轴两个方向压缩形的模具 16。此时，X 轴向与 Y 轴向的压缩比也可以相同（即 $A0/A1 = B0/B1$ ）。

图 12 为表示使用本发明第二种形式的层压材料的挤压工艺实施状态的透视图。如该图所示，作为预成型体 13 也可以使用迅速冷辊法制作的由薄形粉 18 层压的材料。在这种情况下，要使该薄形粉 18 的层压方向与挤压方向一致进行挤压。

如该图中的放大图 1 所示，薄形粉 18 的结晶取向与只为挤压成型品相比是好的。若使用将薄形粉 18 层压的预成型品 13，则可在维持其最佳结晶取向的状态下进行挤压。其结果，如该图中放大图 2 所示，可得到具有最佳自由起立取向的挤压成型体 14。还有，该图所示的矩形模具 16 是沿 X 轴及 Y 轴的两个轴向压缩预成型体 13 的模具，但是，也可以使用只沿如图 11 所示的 Y 轴向压缩形的模具 16。

图 13 为表示挤压由单轴形成的预成型体工艺的透视图。如该图所示，作为预成型体 13 也可以使用由热压或冷压等单轴挤压形成的成型体。由单轴挤压形成的预成型体由于与挤压方向成正交的方向成为 C



面的起立轴，因此若使该起立轴与挤压方向为一致，则可得到具有优良结晶取向的挤压成型体 14。

这里，与由所述第一种形式形成的预成型体 13 的不同点为：由第一种形式所形成的预成型体 13 具有自由起立取向，而由单轴挤压形成的预成型体 13，如该图中放大图 1 所示，具有单轴取向。

因此，若留意这一点，在使用由单轴使 C 面向 Y 轴的预成型体 13 时，用对该预成型体 13 只沿 Y 轴向压缩的模具 16 是理想的。这也是由如下理由所决定的。

即是说，该放大图 1 所示的 C 面对向着 Y 轴向的晶粒 10 由 X 轴向加力时，C 面呈现出朝向 X 轴向的倾向。C 面即使朝 X 轴方向，作为起立状态无任何问题，但是由于挤压而给予晶粒的能量是有限的，因此，对 C 面朝向 X 轴向的动作分配能量时，对 C 面起立动作的能量分配变少。

为了提高热电性能，使 C 面起立是重要的，而没有是单轴取向或是自由起立取向那样的问题。因此，向有助于 C 面起立的方向供给能量，并且尽可能不要产生无效的能量分配，这都与提高取向度有关系。

即是说，使预成型体 13 的 C 面的起立轴与该预成型体 13 的挤压方向一致，同时使该预成型体 13 的 C 面的方向与该预成型体 13 的压缩方向一致，通过进行挤压，可得到如该图中的放大图 2 所示的更好地起立的单轴取向。

如上所述，若用本发明第二形式，则由于沿 C 面的起立轴进行挤压，可得到取向度高的挤压成型体 14。

总之，向橡皮管 42 内填充半导体材料粉末与溶剂，用上盖 38 与下盖 40 封住上下方，在这种状态下，用固定环 44 将橡皮管 42 两端固定。然后，将该橡皮管 42 浸渍于油浴 64 中，利用油压从侧面均等地挤压该橡皮管 42 内的半导体材料(参照图 19)。

最佳实施例

“至少从对单轴成正交的三个方向挤压”的构想和“使预成型体的结晶取向与挤压方向一致”的所述技术构想对提高热电性能是非常有用的见解。在这里示出了将具有该特征的技术构想变成工业上理想的想法的具体化的实例。还有，在所述构成的主要因素中，对于认为不需要特

别加以说明的部分，加上同一名称及同一符号，故对其说明从略。还有，以下所示的实施例为本发明的一具体例子，但本发明不局限于本实施例。

图 14 为表示本实施例的热电组件制造流程的工艺图。以下参照该附图，说明该制造流程的构成。

5 首先，如该图所示，称量作为半导体原料的铋(Bi)、碲(Te)硒(Se)、锑(Sb)以及作为掺杂物使用的杂质(步骤 S10)，将这些原料放入坩埚 30 内。

其次，将投入上述原料的坩埚 30 加热，使该原料熔融，制成原料熔融的熔液(步骤 S12)。

10 然后，利用上述坩埚 30 内的熔液制作球形粉 20 或薄形粉 18，或将熔融液凝固后粉碎而得到的粉碎粉 22 或将它们的组合而构成的粉末材料(步骤 S14)。以下分别说明球形粉 20、粉碎粉 22 以及薄形粉 18 的制作方法。

15 图 15 为表示制作球形粉 20 的方法透视图。如该图所示，在制作球形粉 20 时，在以高整旋转的旋转盘 26 上滴下坩埚 30 内的熔液，通过离心力使该熔液飞散并迅速凝固。其结果，得到具有微细粒径的球形粉 20。此后，将所得到的球形粉 20 分级而使粒径一致，并将其作为预成型体的材料。

20 图 16 为表示制作粉碎粉 22 的方法工艺图。如该图所示，在制作粉碎粉 22 时，使坩埚 30 内的熔液凝固而作成坯料 32，此后将其投入磨机 34 中粉碎(步骤 S100)。

然后，将由磨机 34 排出的粉末原料加到过滤器 36 进行分级，制成 34-108 μm 的粉末(步骤 S102)。

25 此后，将上述造粒后的粉末在真空排气下放入玻璃安瓿内，并向该玻璃安瓿内注入氢，将该玻璃安瓿内的压力设定为 0.9 气压。然后，将该玻璃安瓿设置在加热炉内，在 350℃ 下加热 10 小时，进行粉末的氢还原(步骤 S104)。

将这样所得到的粉碎粉 22 作成预成型体的材料。

30 图 17 为表示薄形粉 18 制作方法的部分剖视图。如该图所述，在制作薄形粉 18 时，将坩埚 30 内的熔液供给喷嘴 27，并将其滴下到旋转的

冷却辊 28 的表面, 用迅速冷辊法制造具有亚微米级晶粒的薄形粉 18。在将薄形粉 18 层压的材料作为预成型体使用时, 在冷却辊 28 的表面上形成并经剥离而得到的薄形粉 18 沿膜厚方向多数层压而形成层压体 29。

5 将上述所制作的球形粉 20、粉碎粉 22 或薄形粉 18 或其组合粉体以下述所示程序挤压, 形成预成型体 13 (图 14 的步骤 S16)。

图 18 为表示图 14 所示的预成型体形成工艺的第一程序透视图。预成型体 13 的成型如该图所示, 首先, 在下端由下盖 40 封住的橡皮管 42 内填充氢还原后的粉末。这时混入起润滑剂功能的挥发性溶剂。然后由上盖 38 封住橡皮管 42 的上端, 用固定环密封该橡皮管 42 的下端及上端的双方。该上盖 38 与下盖 40 均由刚体形成, 限制粉末向上下方活动。

图 19 为表示图 14 所示的预成型体形成工艺的第二程序透视图。如该图所示, 在向该橡皮管 42 内填充球形粉 20、粉碎粉 22 或薄形粉 18 或其组成构成的粉末之后, 用固定环 44 密封该橡皮管 42 的上端, 并放入油浴 46 内。

15 图 20 为表示图 14 上所示的预成型体成型工艺第三程序的透视图。如该图所示, 将橡皮管 42 放入橡皮油浴 46 之后, 利用冲压模 48 挤压油浴中的油。其结果, 橡皮管 42 的侧面由于受到油压而发生变形, 从而在该橡皮管 42 内的粉末受到压缩。此时, 与该粉末一起, 向橡皮管 42 内混入的溶剂成为润滑剂, 使粉末之间滑动, 从而顺利地使 C 面取向。

20 然后, 从橡皮管 42 内取出被压缩的粉末, 使该粉末内含有的溶剂蒸发, 并将其作成预成型体 13。此后, 利用如图 10 至图 11 所示的圆柱形或矩形的模具 16 进行预成型体 13 的挤压, 形成挤压成型体 14 (图 14 的步骤 S18)。

在此之后, 将所得到的挤压成型品 14 切出所希望的形状, 形成 P 型及 N 型热电半导体材料 15 (步骤 S20)。此后, 用该热电半导体元件 15 25 组装热电组件 100 (步骤 S22)。

图 21 为表示由图 14 所示的流程制造的热电组件 100 的结构透视图。如该图所示, 热电组件 100 是在 P 型热电半导体元件 15-1 及 N 型热电半导体元件 15-2 的上面及下面固着一对电极 110 而制造的。

30 此时, 上述电极 110 配置在由 P 型热电半导体元件 15-1 及 N 型热

电半导体元件 15-2 C 面起立轴贯通的位置上。利用这样的电极 110 的配置, 通过该电极 110 供给的电流流向与 C 面的起立轴成平行的方向, 即流向电阻率 ρ 低的方向。

在上述实施例中, 以球形粉 20、粉碎粉 22 或薄形粉 18 或其组合而成的粉末作为预成型体 13 的材料, 但是, 用球形粉 20 形成预成型体是理想的。这可认为是使用球形粉 20 的形状所决定的。

即是说, 球形粉 20 由于是具有微小球形的粉末, 即使在挤压的条件下仍有容易活动的性质。因此, 若挤压球形粉 20, 则首先要使球形粉 20 成为无空隙而充满的高密度的状态。于是, 由这种高密度状态挤压, 晶粒反复地被破坏和再结晶, 因此, 可得到微细的由高取向度晶粒组成的预成型体。下面对球形粉 20 进一步详细地说明。

球形粉 20 是在粉末生成工艺中不混入污染物而清洁的球形并且是比表面积小的粉末, 因此, 这是一种烧结性优良、粒径小的粉末, 从而可容易地制作烧结体或冷压粉体。而且, 粉末本身能迅速冷凝而制作, 具有微细的组织。因此, 这些预成型体的结晶组分成为微细的晶粒。

还有, 由于粉末无偏析而粒度分布狭, 所以在预成型体塑性加工时可进行均匀的变形, 能得到均质成型品。还有, 由于是球形粉末, 所以粉末之间为点接触。因此, 在烧结及塑性加工工艺中, 在其接触点发生应力集中, 强烈地引起由此所发生的转动力而导致的破坏和结晶取向(转动), 从而形成高性能的元件。

因此, 利用由旋转盘法制作的球形粉形成 N 型及 P 型烧结体, 测定其热电性能, 以下示出的测定方法及结果。

实验 1

在 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 中混合 0.8wt% 的 HgBr_3 , 用旋转盘法制作 $10\mu\text{m}$ 及 $110\mu\text{m}$ 的 N 型球形粉。然后, 通过冷压及热压, 由该球形粉形成预成型体。于是, 用挤压比 6 的矩形模具挤压该预成型体, 形成挤压成型体。这时的挤压温度定为 480°C 及 350°C , 挤压速度定为 $0.5\text{mm}/\text{min}$ 及 $2.5\text{mm}/\text{min}$ 。其实验结果如下。

表 1 N 型热电半导体元件特性

粉末平均粒径 (μm)	预成型体的 成型方法	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	速 度 (mm/min)	性能指数 Z ($\times 10^{-3}/\text{K}$)
50	冷压	480	0.5	3.2
10	冷压	350	2.5	3.4
50	热压	480	0.5	3.0
10	热压	350	2.5	3.3

由上述表 1 可看出, 得到了性能指数高的 N 型热电半导体元件。

实验 2

- 5 制作 $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ 的熔液, 通过旋转盘法制作 $10\mu\text{m}$ 及 $110\mu\text{m}$ 的 P 型球形粉。此后, 通过冷压及热压, 由该球形粉形成预成型体。然后, 用挤压比 6 的矩形模具挤压该预成型体而形成挤压成型体。这时的挤压温度定为 480°C 及 350°C , 挤压速度定为 $0.5\text{mm}/\text{min}$ 及 $2.5\text{mm}/\text{min}$ 。其实验结果如下。

10

表 2 P 型热电半导体元件特性

粉末平均粒径 (μm)	预成型体的 成型方法	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	速 度 (mm/min)	性能指数 Z ($\times 10^{-3}/\text{K}$)
50	冷压	480	0.5	3.5
10	冷压	350	2.5	3.7
50	热压	480	0.5	3.3
10	热压	350	2.5	3.6

- 15 由上述表 2 可看出, 得到了性能指数高的 P 型热电半导体元件。还有, 对于挤压成型品, 通过作为后处理在与挤压温度相比 $0-100^{\circ}\text{C}$ 低温下组合的缓冷处理, 也可进一步提高性能指数。

以下就可达到上述第二目的、第三目的和第四目的的实施形式, 参照附图详细地说明。

在本实施形式中, 拟以 N 型 Bi_2Te_3 系半导体材料进行说明。然而,

作为本发明也可适用 BiSb 系半导体材料。此外，还可适于 P 型材料。

本实施形式的热电半导体材料按如下方式进行制造。图 1 为表示实施形式的挤压成型装置 60 外观构成的图；图 23 为表示挤压成型装置 60 中模具（挤压模）结构的图；图 27 (a)、(b)、(c) 和图 28 (d)、(e) 为说明实施形式的烧结工艺以后的工艺图。以下适宜地参照这些附图进行说明。

加热工艺

首先，按化学计量比 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.30}$ 称量成为热电半导体材料原料的铋 (Bi)、碲 (Te)、硒 (Se) 元素单体，然后，适量地添加调整载流子浓度的化合物进行混合。进而，加热该热电半导体材料原料混合物并使之熔融。

凝固工艺

接着，将该熔融的原料混合物按一个方向性凝固使其凝固，制成熔制材料。

粉碎工艺

接着，将该熔制材料通过捣磨机、球磨机等粉碎，形成熔制材料粉末。

造粒工艺

接着，将上述熔制材料粉末加入 150 筛孔及 400 筛孔的筛，并选择残留在 400 筛孔上的粉末，使粒径 $34 - 108 \mu\text{m}$ 的粉末一致，从而使粉末粒径均一化。

氢还原工艺

整粒之后，在真空排气的条件下，将给定容量的粉末供给给定容量的玻璃安瓿内，在注入氢以 0.9 气压封住之后，在 350°C 的加热炉内通过进行 10 小时的热处理，进行了氢还原。这种氢还原工艺也可省略。

烧结工艺

接着，如图 6 (a) 所示，对上述粉末化的原料用热压装置同时进行加热与烧结。即是说，将粉末原料放入长方形模内并沿箭头 B 的方向将其压缩，形成了长方形烧结体 65。这时，在对压缩方向 B 沿垂直方向 Cx，使六方晶结构的晶体底面的 C 面取向。

为了将烧结体（加压热结体）15 放入挤压成型装置 60 的模具（挤压模）64 内，要使其适合模具的尺寸，图中的长、宽、高分别切割成 30mm、40mm、17.5mm 的尺寸。还有，用与模具（挤压模）64 相同的烧结模也可以进行烧结。在这种情况下，可省略适于模具（挤压模）尺寸的切削工艺。

接着，如图 6（b）所示，烧结体 65 反转 90°，烧结时挤压方向 B 成水平方向，挤压方向 D 成垂直方向的姿势。

以这样的姿势将烧结体 65 放入挤压装置 10 的模具（挤压模）64 内。
挤压工艺

这里说明在这种挤压工艺中所使用的挤压成型装置 60 的构成。

挤压装置 60 包括有如图 22 所示其大小以比截面积小的长方体形成热电半导体长方体形烧结体 65 并进行挤压的模具，即冲压模 63、模具（以下称挤压模）64、支承挤压模 64 并可从挤压模 64 取出被挤压的挤压成型品 65' 的基座 67，以及使冲压模 63 上下动的导轨 61。

导轨 61 通过压力油缸驱动。通过流量控制阀的开口量的控制使向上述压力油缸供给压力油的量发生变化，导轨 61 上下活动速度发生变化，藉此使冲压模 63 的上下活动速度发生变化。在本实施形式中通过使导轨 61 沿箭头 D 的方向下降压下冲压模 63 来挤压挤压模 64 内的烧结体 65。还有，通过使导轨上升，也可以挤压烧结体 65。利用载荷计 62 计量冲压模 63 的挤压力，利用变位计 68 计量冲压模 63 的挤压变位（下降变位）。无图示的控制器输入载荷计 62 的计量值与变位计 68 的计量值，并在记录器的画面上显示出变位与载荷的关系。

还有，上述控制器控制上述流量控制阀的开口量，记录变径以 68 的计量值的变化量与经过时间的关系，并根据该记录结果，使冲压模 63 以一定的挤压速度挤压挤压成型品 65。尤其，也可以调整上述流量控制阀的开口量，在记录画面上显示变位计 68 的计量值与经过时间的关系，通过操作员的手动操作，冲压模 63 以一定的挤压速度挤压挤压成型品 65'。

这种挤压成型装置 60 兼用加热装置。

挤压模 64 是包围烧结体 65 周围的模具，在挤压模 64 的周围配设有在所希望的温度下加热烧结体 65 的加热器 66。在挤压模 64 上配置有检

测烧结体 65 温度的温度传感器 75 (例如使用热电偶)。未图示的控制器以温度传感器 75 的检测温度作为反馈信号控制向加热器 66 供给的电力,并按所希望的温度设定烧结体 65 的温度。

挤压模 64 设计为例如模具半角成为 15° , 挤压比为 4。这里所谓的比是指如图 27 (c) 所示, 挤压成型前的烧结体 65 的横截面积 A_0 ($30\text{mm} \times 17.5\text{mm}$) 与挤压成型后的挤压成型品 65' 横截面积 A_1 ($17.5\text{mm} \times 7.5\text{mm}$) 的比 A_0 / A_1 ($= 4$)。所谓横截面积是指沿挤压方向 D 的垂直的截面的面积。

挤压模 64 为如图 23 所示与长方形烧结体 65 相对应的长方体形, 包括有朝向出口而截面积逐渐变小的长方体形的挤压口 64a。

冲压模 63 为与烧结体 65 截面积 A_0 ($30\text{mm} \times 17.5\text{mm}$) 的头部相连接的模具 [参照图 25、图 27 (b)]。

以下主要参照图 2、图 6 (c) 说明通过上述挤压成型装置 60 的动作由烧结体 65 挤压制造挤压成型品 65'。

即是说, 将长方体形的烧结体 65 放入挤压模 64 内, 控制向加热器 66 供给的电力, 并升温到设定的温度 (如 40°C)。达到设定温度之后, 向挤压模 64 内插入冲压模 63, 冲压模 63 以升温到上述设定温度的方式使该状态直接保持 5 分钟。尤其, 即可以使挤压工艺时设定的温度与烧结工艺时的设定温度一致, 也可以使其有些不同。

此后, 控制上述流量控制阀的开口量, 冲压模 63 开始下降, 并以一定的挤压速度 (如 $0.5\text{mm}/\text{min}$) 由挤压模 64 挤压出挤压成型品 65'。

通过冲压模 63 对这样的烧结体沿挤压方向 D 加挤压力, 由挤压模 64 的挤压口 64a 挤压出, 形成与成型前的截面积 A_0 相比截面积为 $1/4$ 的长方形挤压成型品 65'。

在这种挤压成型加工中, 如图 23 所示, 长方体烧结体 65 在挤压模 64 内沿着对挤压方向垂直的双轴 E、F 中限制一方轴 F 方向的变形, 同时沿着与烧结工艺时的压缩方向 B 一致的轴 E 的方向变形。也即是说, 烧结体 65 的高的方向 F 上不变形, 是保持原有的 17.5mm , 而烧结体 65 的宽方向 E 上发生由 30mm 变形为 7.5mm 。

这样本实施方式的挤压成型, 就采用了所谓的“平面变形挤压”的

方法。所谓平面变形挤压，系指在对挤压方向垂直方向的双轴中限制一个轴的变形而使另一个轴变形的挤压成型法。

根据这样的平面变形挤压，如图 27 (c) 所示在加变形的方向 E 上沿垂直方向 C_x ，C 面容易变为一致。藉此，C 面的取向度飞跃地提高。因此，使 C 面强制地取向方向与电流流动方向一致，飞跃地提高了热电性能。还有，若采用平面变形挤压，可降低挤压成型品 65' 表面上所形成的裂纹等。

而且，在本实施方式中，沿着与烧结工艺时压缩方向 B 一致的轴 E 方向，烧结体发生变形。

因此，在图 27 (a) 的烧结工艺与图 27 (c) 的挤压工艺中，由于挤压，C 面一致的方向 C_x 变为一致，其结果，C 面变得更容易一致。藉此 C 面的取向度进一步提高。因此，通过使 C 面强制地取向方向与电流流动方向 K 一致，更进一步地提高了热电性能。

还有，在本实施形式中，在挤压工艺的前工艺进行烧结工艺，对烧结体 65 进行挤压成型，但是，在挤压工艺中，作为挤压成型加工的“热电半导体材料”未必是烧结体 65。不烧结，只对热电半导体材料粉末加压的压粉体进行挤压成型加工，也可以同时进行烧结与挤压。

在这种情况下，若通过沿着与形成压粉体时加压方向一致的轴 E 方向挤压成型加工压粉体而发生变形，则可得到与沿着烧结工艺时的压缩方向 B 一致的轴 E 方向使烧结体 65 变形的同等效果。

但是，将压粉体挤压成型所得到的挤压成型品的密度比与对烧结体进行挤压成型时相比较，是小的，而且在表面上容易形成裂纹。还有 C 面的取向度变低。因此，在提高挤压成型品的密度、提高 C 面的取向度的挤压工艺的后工艺中最好是进行如后所述的压紧工艺。

尤其，也可以对只将热电半导体材料的原料混合并将混合原料的加热熔融后通过一方向性冷凝而凝固的熔制材料、对熔制材料粉碎的熔制材料的粉末、挤压（压粉）后经烧结的挤压烧结品或热锻造的热锻造品，进行挤压成型加工。

接着，在对在挤压加工的前工艺中不加热不烧结的压粉体或热电半导体材料粉末进行挤压加工成型时，有图 25 上所示的最为适用的挤成型

装置的构成例。这里，在挤压模 64 的挤压口 64a 嵌入栓 69。此后，将压粉体或热电半导体材料的粉末放入挤压模 64 内。由于有栓 69，可以防止粉末从挤压口 64a 向外部漏出。随着冲压模 63 沿挤压方向 D 下降，同栓 69 一起，挤压挤压成型品。

5 特别是，栓 69 可以使用在挤压工艺时的温度下变形的材料（如铝材），也可以由与应该挤压的压粉体相同的材料构成。

还有，将压粉体封入囊中放入挤压模 64，也可以防止粉末从挤压口 64a 漏出。

10 还有，即使挤压不怕从挤压口 64a 的外部漏出粉末的烧结体 65 时，也可以使用上述栓 69。在这种情况下，随着冲压模 63 沿挤压方向 D 下降，栓 69 与烧结体 65 在图中的下面相接，同时挤压挤压成型品 65'。这样，把烧结体 65 的下面推到栓 69 上，其结果，在被挤压的挤压成型品 65' 的前端部的表面所发生的裂纹抑制到最小限度并可得到提高前端部密度比的效果。

15 还有，不用栓 69 推动烧结体 65 的下面，而如图 26 所示采用活塞 70 也可以积极地将烧结体 65 的下面拉向上方。

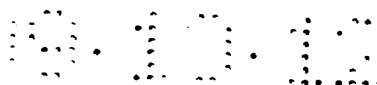
在图 26 (a) 的挤压口 64' a 内滑动自如地插入活塞 70。在这种情况下，挤压口 64' a 最好能成为象活塞 70 可滑动那样的长度。

20 然后，通过冲压模 63 对烧结体 65 加向下的力 D。同时，通过油压力驱动活塞 70，对烧结体 65 加不上升那样的向上的力 G。这样，通过活塞 70 的前端部对烧结体 65 加向上的力 G，同时使烧结体 65 下降，挤压挤压成型品 65'。其结果，在被挤压的挤压成型品 65 的前端部表面上裂纹发生被抑制到最小限度，并可提高其前端部的密度比。

25 如图 26 (a) 所示，可将活塞 70 所发生的力直接地加入烧结体 65，也可以如图 26 (b) 所示，在活塞 70 与烧结体 65 之间，通过油压 71，将由活塞 70 所发生的力通过油压 71 加给烧结体 65。

但是，如上述实施形式中，只从一方的一个轴向 E 挤入烧结体 65 的侧面，进行变形的“平面变形挤压”，而且，如图 3 所示，也可以沿全双轴 E、F 挤入烧结体 65 的侧面进行变形。

30 在如图 24 所述的挤压膜 64 内，长方体形的烧结体 65 由全双轴 E、



F 方向接受外力而发生塑性变形。即是说，沿烧结体 65 的宽方向 E、高方向 F 受到变形，形成截面积均等地变小的挤压成型品 65'。

进行图 24 所示的挤压的情况也与进行图 23 所示的平面变形挤压的情况相同，在模具 64 的内部对材料 65 加的外力与热锻造相比较，是大的，而且对整个材料 65 容易加力。

因此，能很好进行塑性变形的破坏和形成中动的再结晶，并且与热锻造相比，晶粒更微细化。由于晶粒微细化，降低热导率，提高热电性能。

还有，与热锻造相比，加外力的情况是良好的，C 面容易一致，并可提高各异性，提高热电性能。

还有，若利用热锻造，则在成型体内部的各部变形状态不同，热电特性分布不均。但是，若利用挤压成型，则在成型体内部的热电特性分布不均很少。随着这种热电特性不均少，通过材料强度的提高，提高了制造时的成品率。

尤其，挤压成型品 65' 是以长方形成型的，因此如图 28 (e) 所示，可有效地切出长方形热电元件 160。为此飞跃地提高了热电半导体 160 制造时的成品率。而且，长方形的挤压成型品 65' 的表面是平坦的，因此通过机械加工可极其容易地研磨表面。还有，由于挤压成型品 65' 是长方体形状的，所以如图 28 (d) 所示，可将挤压成型品放入压紧处理用的模具 73 中进行压紧。

如上所述，在不仅进行如图 23 所示的平面变形挤压，也进行如图 24 所示的挤压时，产生了挤压成型的优点，而且与热锻造相比，还可提高热电性能等。再有，还解决了由挤压成型法 (参照图 30) 使已有的圆柱形挤压成型品 650' 成型时所发生的问题，提高了切出长方形电热元件 160 的成品率，并使表面的研磨工艺、压紧工艺成为可能。

压紧工艺

但是，可以这样说，通过挤压成型所得的挤压成型品的密度是不高的。

因此，对于由挤压工艺所得到的挤压成品 65' 进行如图 28 (d) 所示的压紧工艺，也可以提高密度。但是，若是由挤压工艺所得到的挤压

成型品 65' 的密度十分高, 表面没有发生裂纹, 而且在内部没有发现空隙的成型品, 则可不进行这样的压紧工艺。

所谓压紧工艺, 系指如图 28 (d) 所示在模具 73 中放入挤压的成型品 65' 并通过密闭锻造进行适当压缩而增加密度的工艺。

5 首先, 在压紧工艺中, 先要在如图 27 (c) 所示的由挤压成型所得到的挤压成型品 65' 中, 切出截面积 A1 (17.5mm × 7.5mm) 大体上为一定的板状部分。然后, 如图 28 (d) 所示, 将所述板状部分被切出的挤压成型品 65' 放入模具 73 内。此时, 以挤压工艺时变形方向 E 与压紧工艺时的压缩方向 H 一致的姿态, 将挤压成型品 65' 放入模具 73 内。

10 如从上面看模具 73 的向视图 1 所示, 在模具 73 的模 73a 的尺寸与挤压成型品 65' 的尺寸不一致时, 在挤压成型品 65' 的周围, 模板 74 介于其间并放入模 37a 内。因此, 在压缩时可防止挤压成型品 65' 对压缩方向 H 沿垂直方向变形。作为模板 74 可使用烧结体 65 的废料。

15 于是, 与模 73a 同形的冲压模 22 沿 H 方向压下, 压缩模 73a 内的挤压成型品 65'。在本实施形式的压紧工艺中, 同时实行压缩与加热。藉此, 挤压成型品 65' 进行热密闭锻造处理。

作为压缩力, 例如从 250kgf / cm² 的初始压力开始缓慢地加压, 最终达到 500kgf / cm²。温度设定为 450℃。

20 通过这样的热密闭锻造, 挤压成型品 65' 内部的空隙没有了, 挤压成型品 65' 的表面上所形成裂纹减少。而且在本实施形式的情况下, 挤压成型品 65' 沿与挤压成型工艺时的变形方向 E 一致的方向 H 被压缩。因而, 在图 27 (c) 的挤压工艺与图 28 (d) 的压紧工艺中, 通过压缩, C 面一致的方向 Cx 变为一致, 其结果, C 面比压紧工艺前变得更加一致。藉此, C 面的取向度更提高了。因此, 如图 28 (e) 所示, 由于 C 面更强
25 地取向方向与电流流动方向一致, 更提高了热电性能。

这样, 通过对挤压成型品 65' 进行压紧工艺, 更进一步提高了密度并降低裂纹, 同时可得到 C 面更强取向的挤压成型品 65'。

切出工艺

30 接着, 如图 28 (e) 所示, 由压紧后的长方形挤压成型品 65' 切出长方体形热电半导体元件 160。

热电元件 160 被切成由图中宽、高、长分别为 4mm、3mm、2mm 组成的长方体形。热电元件 160 的宽 4mm 的方向与挤压方向 D 对应，而长 2mm 的方向与变形方向 E（挤入方向）对应。挤压成型品 65” 的每个 a 列、b 列、c 列切出 10 个热电子元件 160。自挤压成型品 65” 的前端 65” a 的每个距离 S 切出热电元件 160。

然后,测定了这些长方形元件 160 的密度比、赛贝克系数 α 、比电阻 ρ 、功率因数、比电阻 ρ 的各向异性比。但是,为了计量热电性能,向元件 160 通以电流定为对挤压工艺时的变形方向 E、压紧工艺时的压缩方向 H 的垂直方向 K (= 挤压方向)。

10 还有，这里所谓的密度比系指压紧后的热电半导体材料的密度（压粉密度）和与该压紧后的热电半导体材料相同组分的单晶密度（理想密度）之比。所谓各向异性比是表示电阻的各向异性值。这个值越大，结晶取向的改良效果越显著。而所谓的功率因数是用比电阻 ρ 除赛贝克系数 α 的平方，再加上 0.1 的值，可以说，这个值越大，热电性能越优良。

图 32 为表示自挤压成型品 65" 的前端 65" a 的距离 S (每个距离 S 切出的热电元件 160) 与密度比关系的曲线图。该图 32 表示出由挤压成型品 65" 的 a 列切出的热电元件 160 的密度比。

同样，图 33 为表示自挤压成型品 65” 的前端 65” a 的距离 S（每个距离 S 切出的热电元件 160）与赛贝克系数 α 关系的曲线图。该图 33 表示由挤压成型品 65” 的 a 列切出的热电元件 160 的赛贝克系数 α 。

图 34 为表示自挤压成型品 65" 的前端 65" a 的距离 S (每个距离 S 切出的热电元件) 与比电阻 ρ 关系的曲线图。该图 34 表示出由挤压成型品 65" 的 c 列切出的热电元件 160 的比电阻 ρ (用 ● 表示) 与由挤压成型品 65" 的 a 列切出的热电元件 160 的比电阻 ρ (用 ○ 表示)。

25 同样, 图 35 为表示自挤压成型品 65" 的前端 65" a 的距离 S (每个距离 S 切出的热电元件) 与功率因数的曲线图。该图 35 表示出由挤压成型品 65" 的 c 列切出的热电元件 160 的功率因数 (用 ● 表示) 与由挤压成型品 65" 的 a 列切出的热电元件 160 的功率因数 (用 ○ 表示)。

同样，图 36 为表示自挤压成型品 65" 的前端 65" a 的距离 S （每个
30 距离 S 切出的热电元件）与比电阻 ρ 的各向异性比关系的曲线图。该图

36 示出由挤压成型品 65” 的 c 列切出的热电元件 160 的比电阻各向异性比 (用 ● 表示) 与由挤压成型品 65” 的 a 列切出的热电元件 160 的比电阻比 (用 ○ 表示)。

以下说明图 32 - 36。

5 密度比

热电元件 160 的密度是测定切出元件 160 的外形尺寸, 同时测量质量并根据由外形尺所得到的体积与质量比求出的, 根据这样求出的密度与预先通过计算求出的理想密度 (真密度) 比求出的密度比。

10 密度比平均为 99.7%, 每距离 S 的不均均为最小限度, 整个挤压成型品 65” 得到充分的密度比 (评价标准为 99% 以上)。即是说, 一般说来, 密度比低, 热导率就低, 而热电性能由于电阻增加而降低, 还有材料的强度也降低。结果, 为了提高热电性能而不损失材料强度, 密度比高是理想的。若热锻造品为 97% 以上的密度比, 则可确保材料强度并提高了热电性能, 这种结果是本申请人等得到的 (特开平 9 - 2110624)。密度比最低为 99.25%, 这不仅满足了热锻造品的标准 (97%), 而且也满足了评价标准 (99%)。

赛贝克系数 α

赛贝克系数 α 是用测定仪器测定的对元件 160 相对的面给与温度差 10℃ 所发生的电动势。

20 比电阻 ρ

电阻值是在元件 160 的相对面上锡焊铜板电极并用交流 4 端子电阻计测定的。比电阻 ρ 是为求出测定的电阻值与密度而由已测定的元件尺寸法求出的。

功率因数

25 功率因数是根据上述已测定的赛贝克系数 α 与比电阻 ρ 计算求出的。

比电阻 ρ 的各向异性比

30 测定如图 28 (e) 所示的向与挤压方向 D 相同的方向 K 通以电流所得的比电阻率值 α , 同时测定与挤压成型时的变形方向 E (挤入反向) 相同的方向 J 通以电流所得到的比电阻值 c, 并将这些比电阻值变成各向

异性比。

整体评价

密度比、赛贝克系数 a 、功率因数、比电阻各向异性比的各测定值（计算值）在挤压成型品 65” 的前端 65” 附近呈变低的倾向。

5 但是，如图 25、图 26 (a)、(b) 所示，在挤压成型时，若将栓和活塞等给定部件推向烧结材料 65 的前端面而进行挤压成型，则可将挤压成型品 65” 的前端 65” a 附近的密度比、功率因数等的下降抑制到最小限度。

其次，图 37 - 图 40 示出了挤压成型品 65’ 的热电特性和热锻造品的热电特性与温度的比较结果。

图 37 为表示温度与赛贝克系列关系曲线图。热锻造品用黑圈表示，挤压成型品用的白圈表示。

同样，图 38 为表示温度 T 与比电阻 ρ 关系的曲线图；图 39 为表示温度 T 与热导率 K 关系的曲线图；图 40 为表示温度 T 与性能指数 Z 关系的曲线图。

还有，对挤压成型品 65” 与热锻造品以及加压烧结品（热压品）在温度 27℃ 附近的热电特性进行了比较，其结果如下列表所示。

表 3 各成型法的热电特性比较

N-类型	热导率 $K (mV/kcm)$	各异性比	比电阻 $\rho (\mu\Omega-cm)$	赛贝克系数 $a (\mu V/K)$	性能指数 $Z (\times 10^{-3}/K)$
热压	15.0	1.78	1170	198.0	2.27
热锻	16.02	2.50	915	190.1	2.47
挤压	15.13	2.70	1048	199.8	2.52

(数据为室温 27℃ 附近的数据)

热锻造品（热锻品）和加压烧结品（热压品）制造如下。

即是说，用与挤压成型品 65” 相同的组分的热电半导体材料碎粉分级粉末 64，在温度 500℃、压缩力 100Mpa 的条件下，利用热压装置作成了热压（加压烧结）的加压烧结晶。将该加压烧结晶（热压品）切出长

方体，测定并计算了热导率 K 、比电阻 ρ 的各向异性比、比电阻 ρ 、赛贝克系数 α 、性能指数 Z 。在上述表中标为“热压”。

还有，如上所述将同样组分的热电半导体材料的粉碎分级粉末 64 热压之后，制成在温度 450°C 、压缩力 100Mpa 的条件下经过热锻造的热锻品。将这种锻造品切成长方体，测定并计算了热导率 κ 、比电阻 ρ 的各向异性比、比电阻 ρ 、赛贝克系数 α 、性能指数 Z 。在上述表中标为“热锻”。

为了测定这些热压成型品和锻造成型品热电性能，向元件所通的电流对压缩方向为垂直方向。

还有，在上述表中，所谓“挤压”系指由挤压成型品 65”切出的元件 160 的数据。

就这些图和表中所示出的赛贝克系数 α 、比电阻 ρ 的各向异性比而言，挤压成型品 65”比加压烧结晶（热压品）、热锻造品（热锻品）呈更大的值（参照图 37、表）。还有，就热导率而言，挤压成型品 65”示出比热锻造品（热锻品）呈更大的值（参照图 39、表）。

还有，就比电阻 ρ 而言，挤压成型品 65”示出比加压烧结晶（热压品）呈更小的值。

上述表明，挤压成型品 65”与已有的方法相比较，具有优良的热电性能，其结果表示性能指数 Z 示出提高了加热烧结晶（热压品）和热锻造品（热锻品）的数值（参照图 40、表）。

作为 Bi_2Te_3 系热电半导体材料的热电组件的性能指数 Z 的温度特性，在温度（ 27°C ）附近呈最大值是理想的。由本实施形式挤压成型品 65”所得到的热电元件 160 的性能指数 Z 在室温附近呈最大值，而且示出高值（2.52）（参照图 40、表），满足了这种要求。

还有，图 42 示出用偏光显微镜观察了挤压成型品 65”（N 型）的组织照片。为了比较，图 41 示出了用偏光显微镜观察了热锻造品（热锻品：N 型）组织的照片（倍数约 400 倍）。

在比较这些照片时，可看出：挤压成型品 65”的组织与热锻品的组织相比，晶粒直径非常小，为 $2-5\mu\text{m}$ 并非常密致化。还可看出，由于组织的密致化而提高了热导率 K 。还有，由于组织密致，与热锻品相比，提高了机械强度。

在本实施形式中，设想以 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.30}$ 作为 Bi_2Te_3 系半导体材料加以说明。若主要是以 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ ($0 \leq x \leq 2$ 、 $0 \leq y+z \leq 3$) 所表示的材料，则可使用其任意一种。还有作成晶体中含杂质的材料。

同样，也可适用 BiSb 系半导体材料。若是以 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 < x < 1$) 所表示的材料，则可使用其任意一种。还要作成晶体中含有作为掺杂物杂质的材料。

另外，也可以各向同性热电材料（如 PbTe 系、 Si-Ge 系、 CoSb_3 系热电材料）作为使用对象。

说明书附图

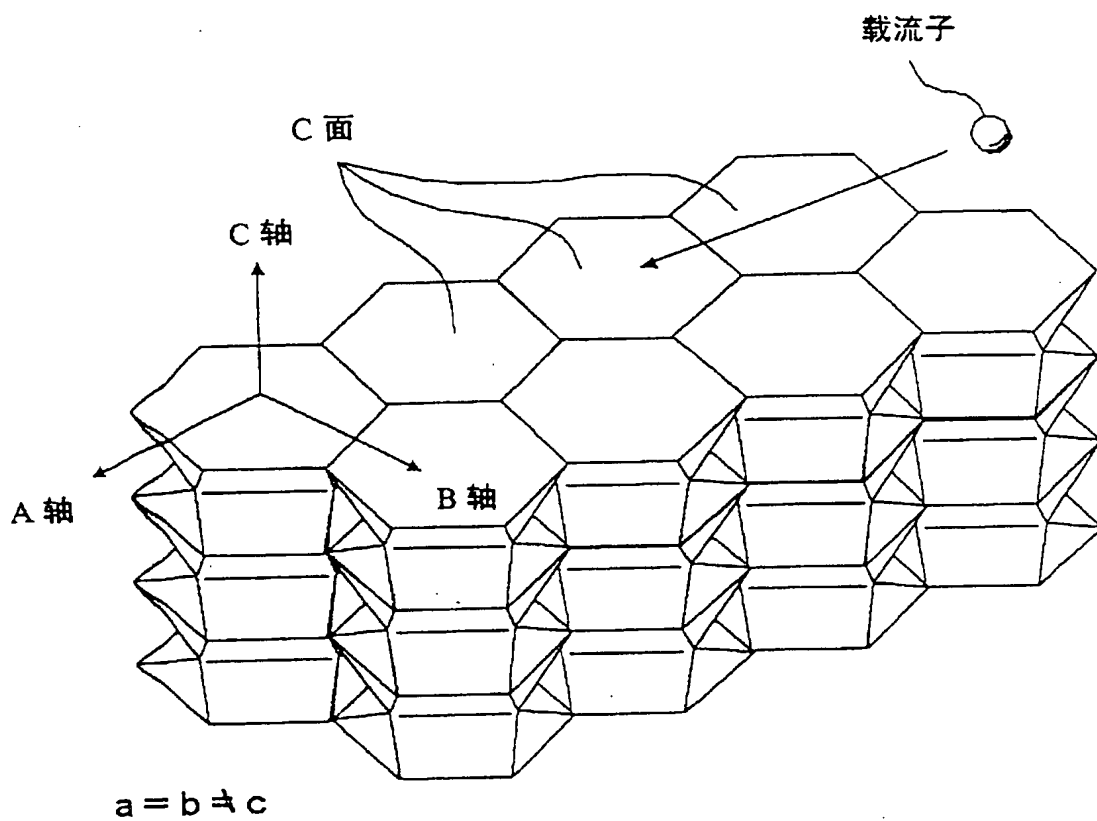


图 1

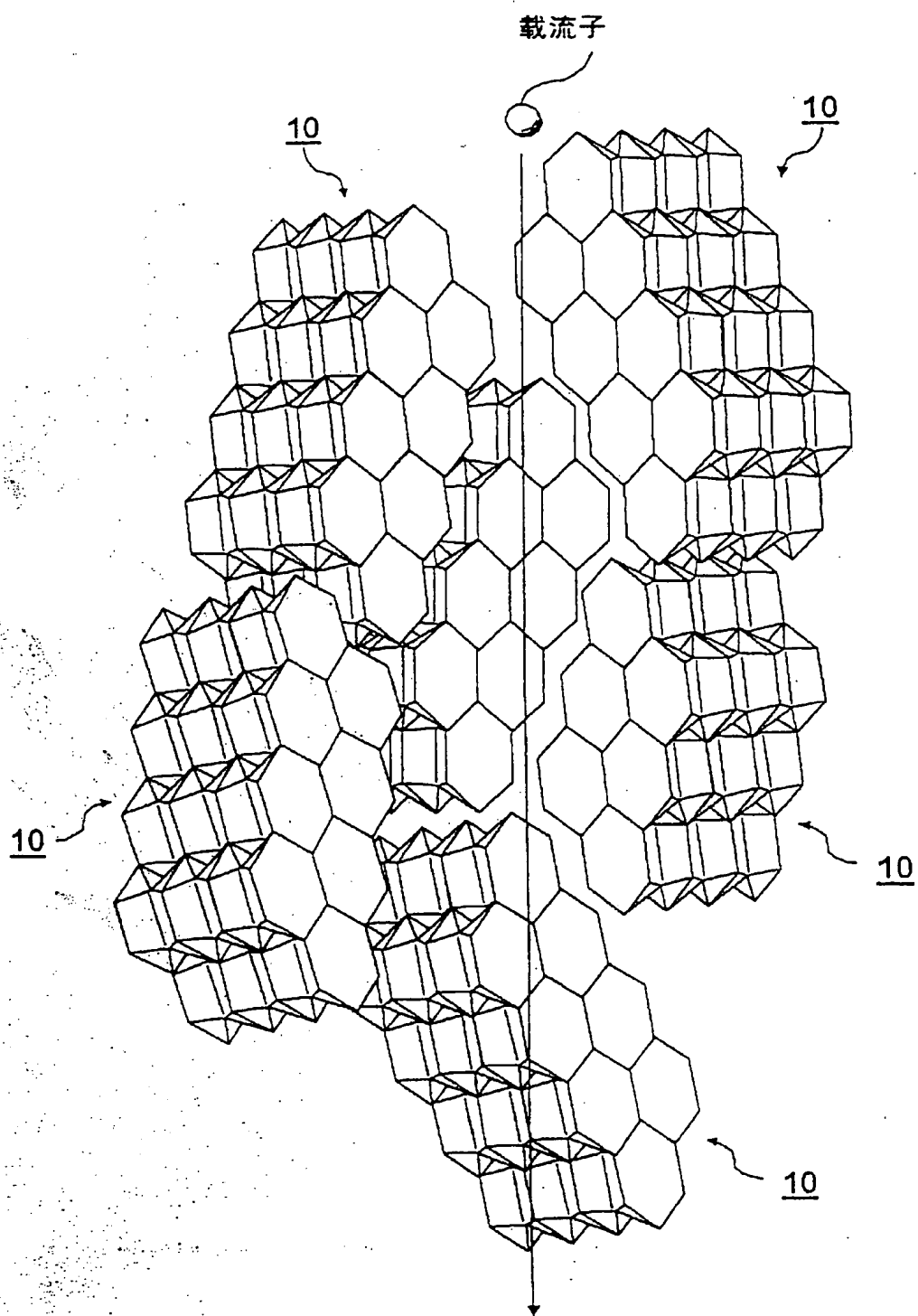


图 2

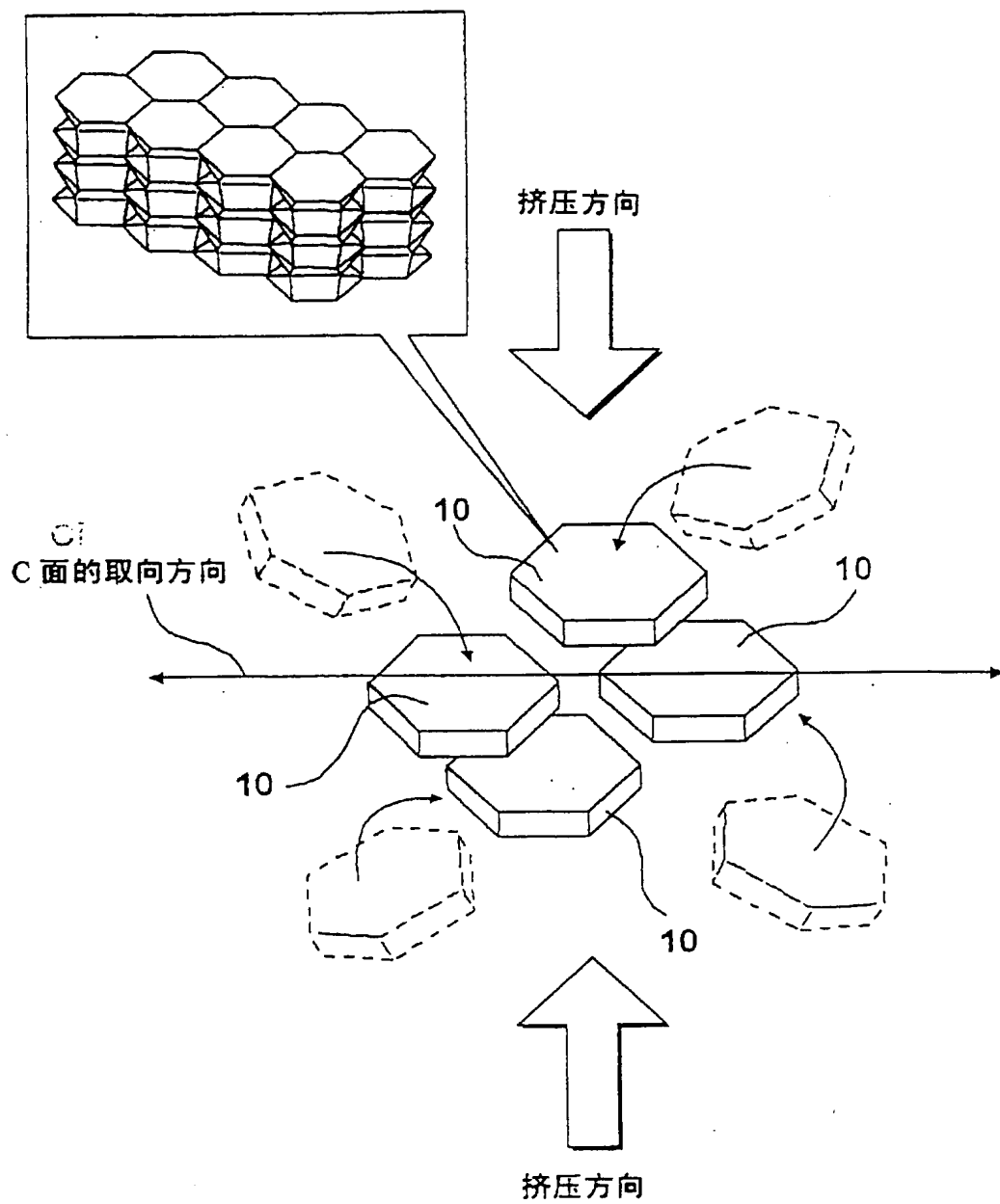


图 3

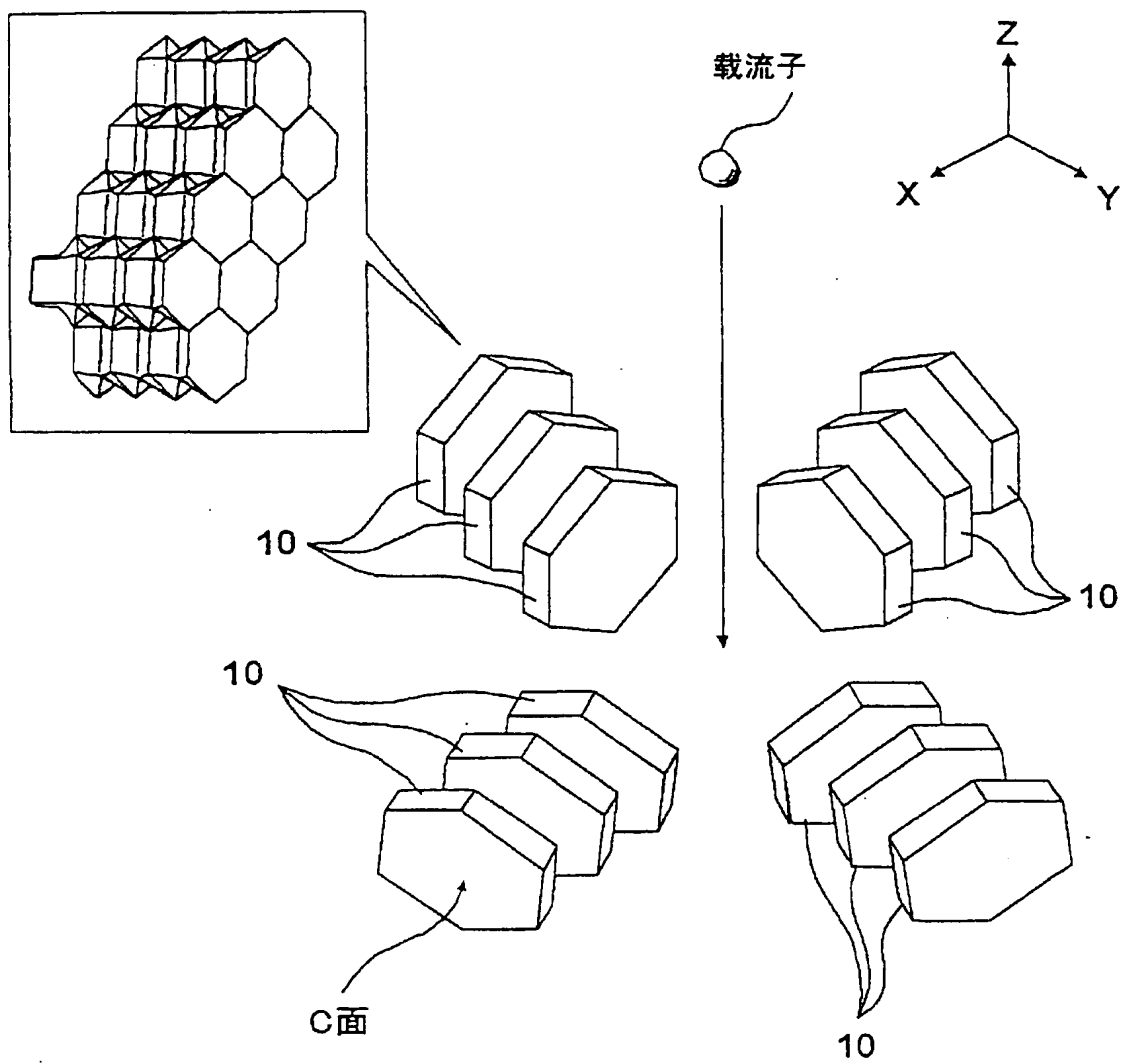


图 4

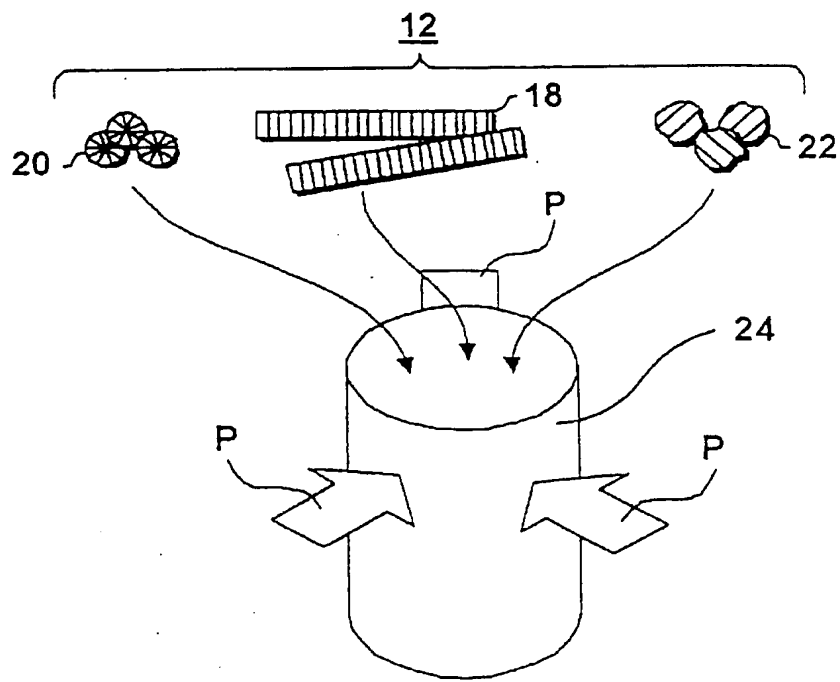


图 5

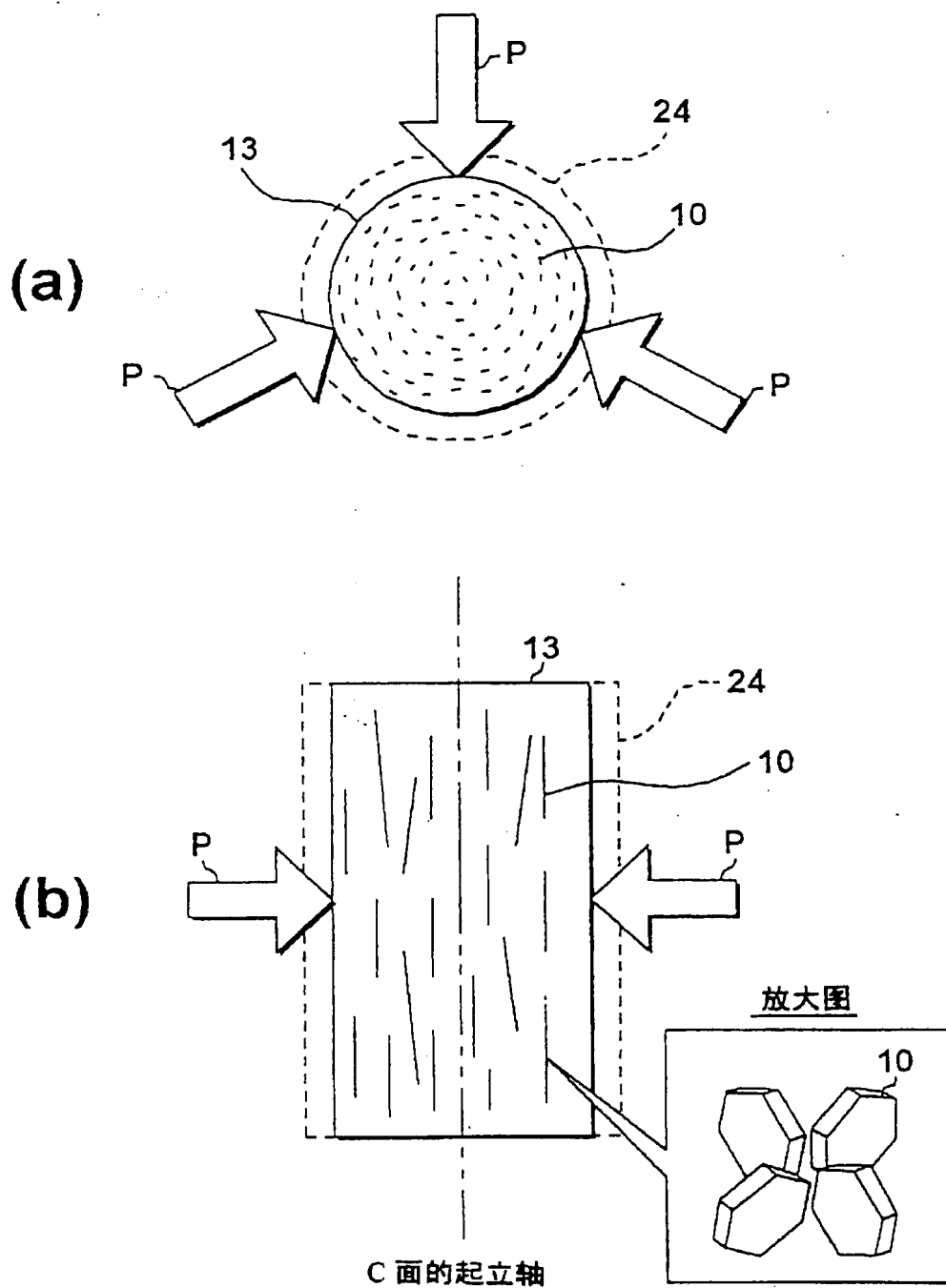


图 6

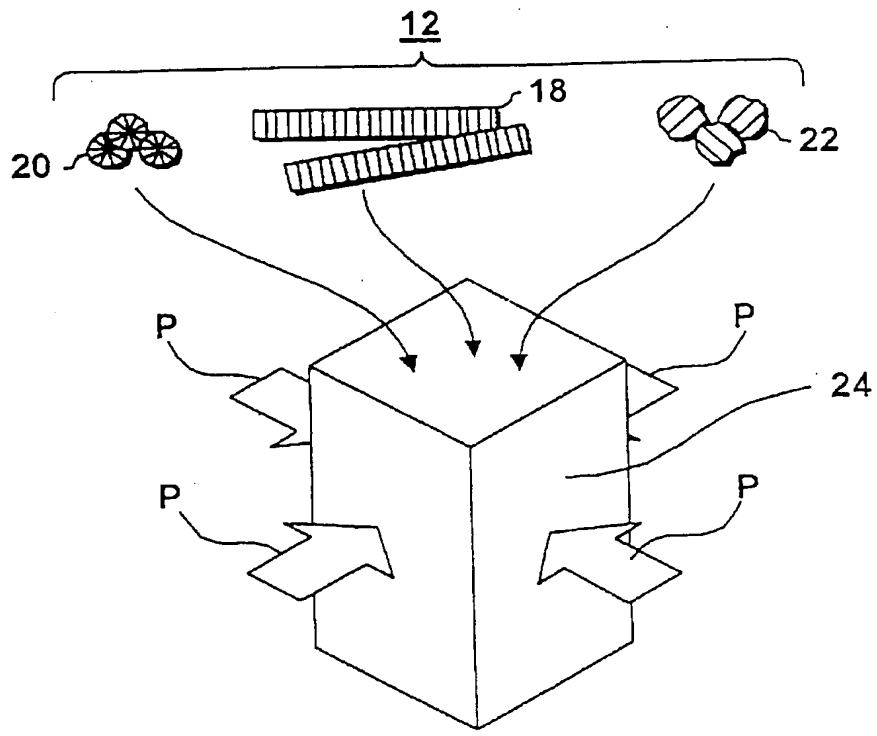


图 7

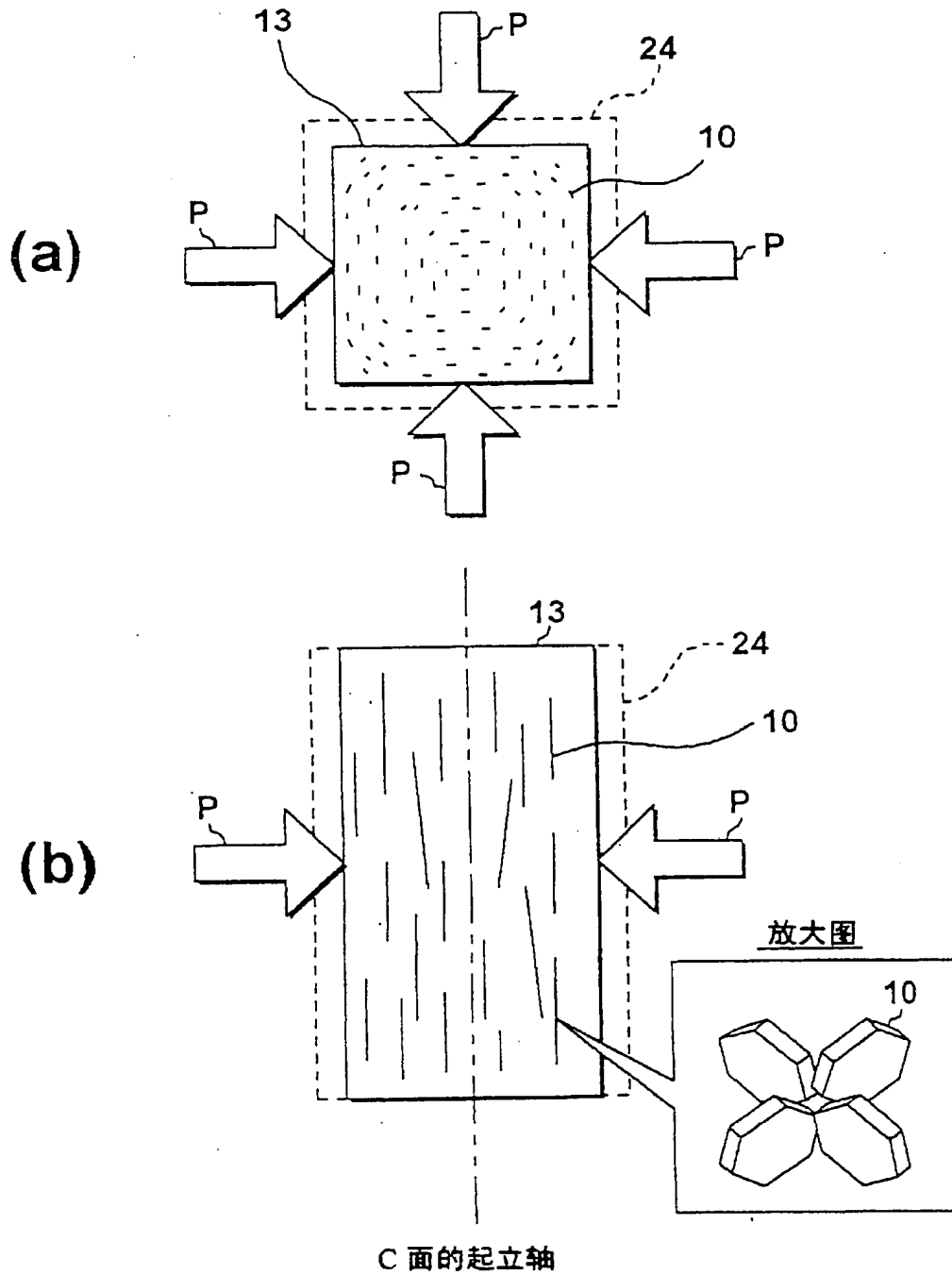


图 8

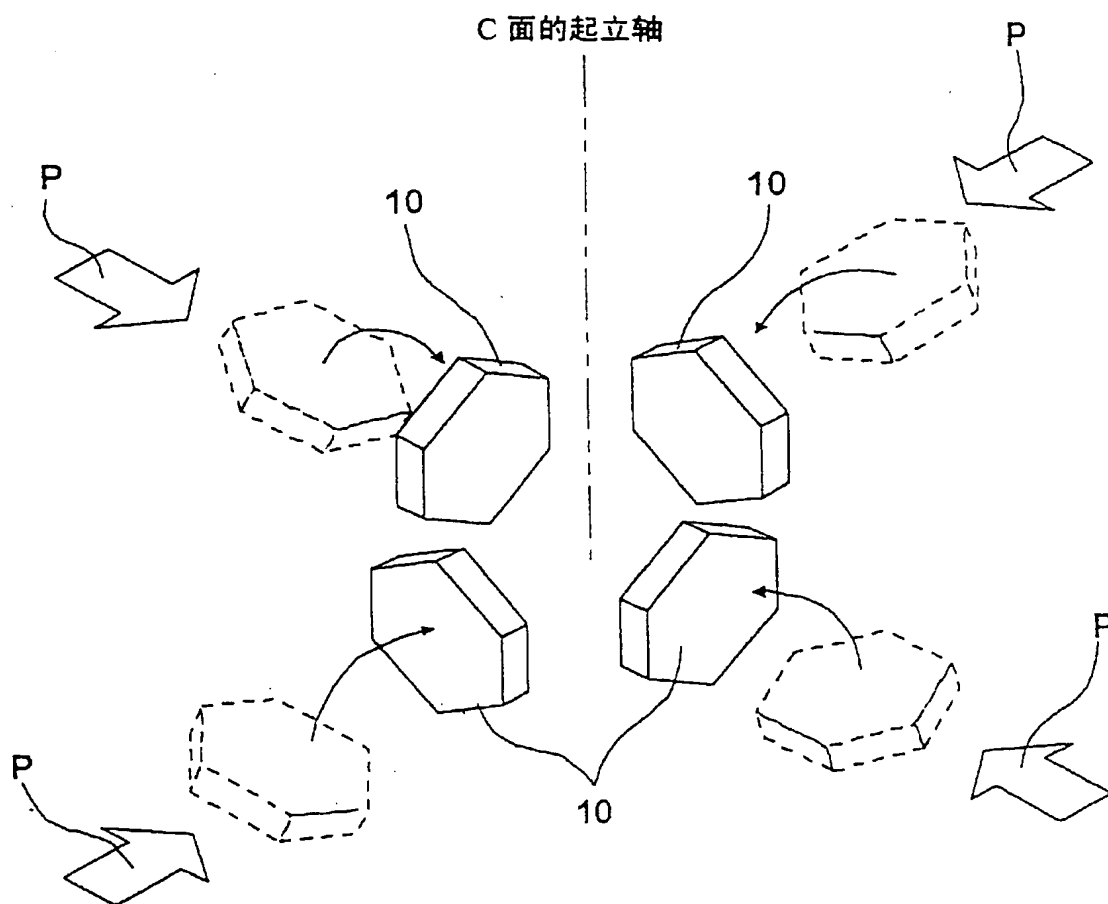


图 9

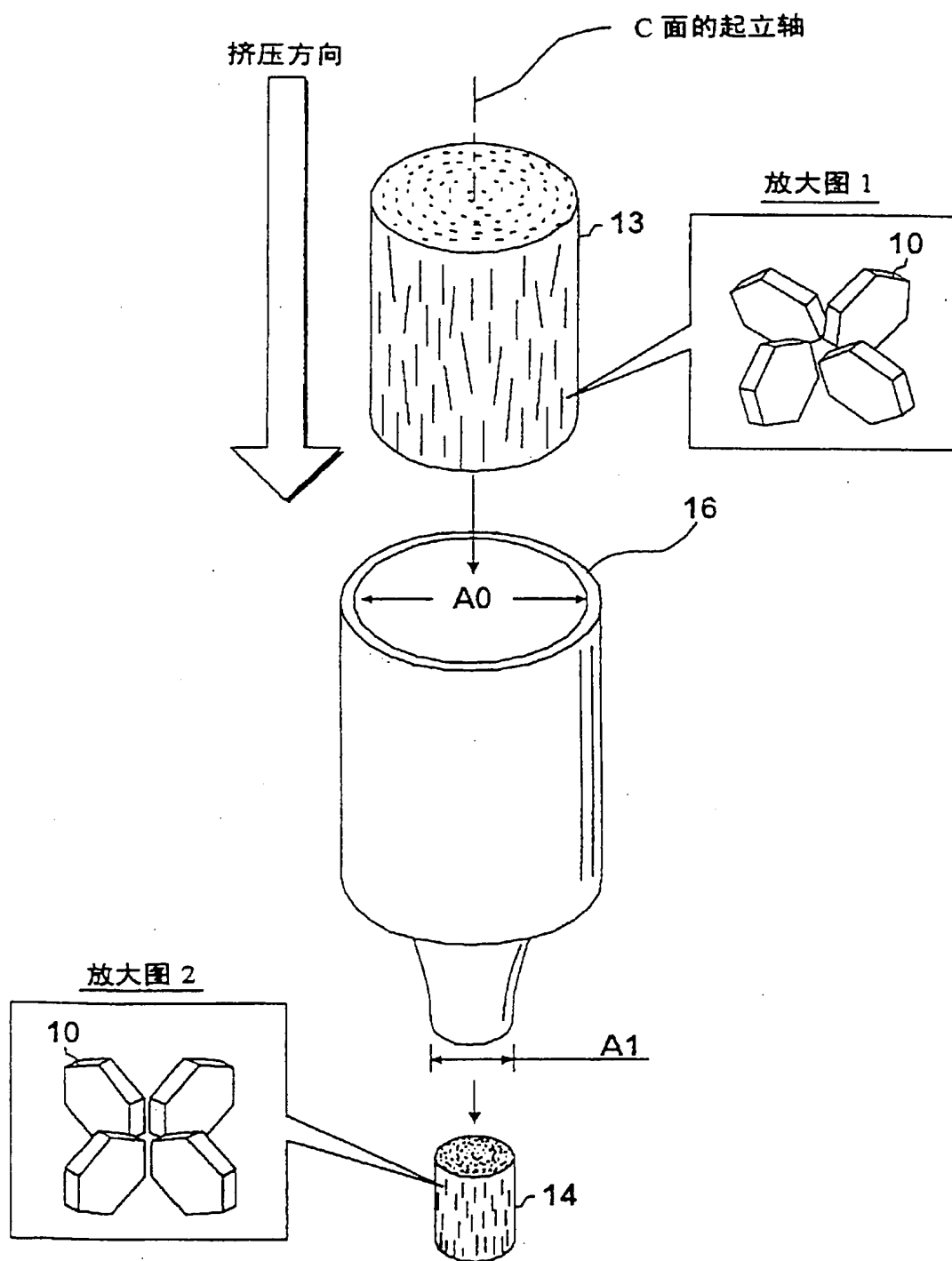


图 10

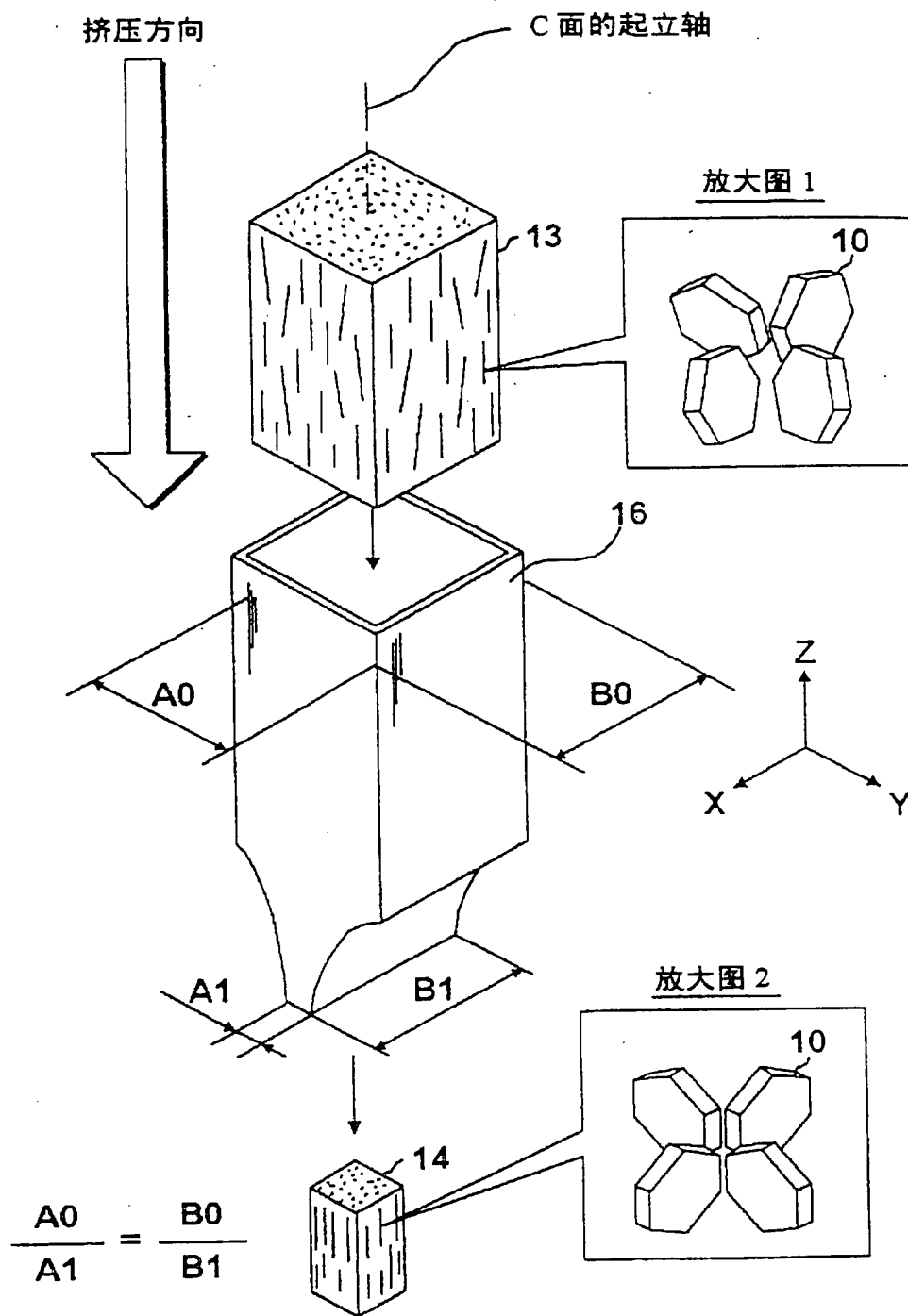


图 11

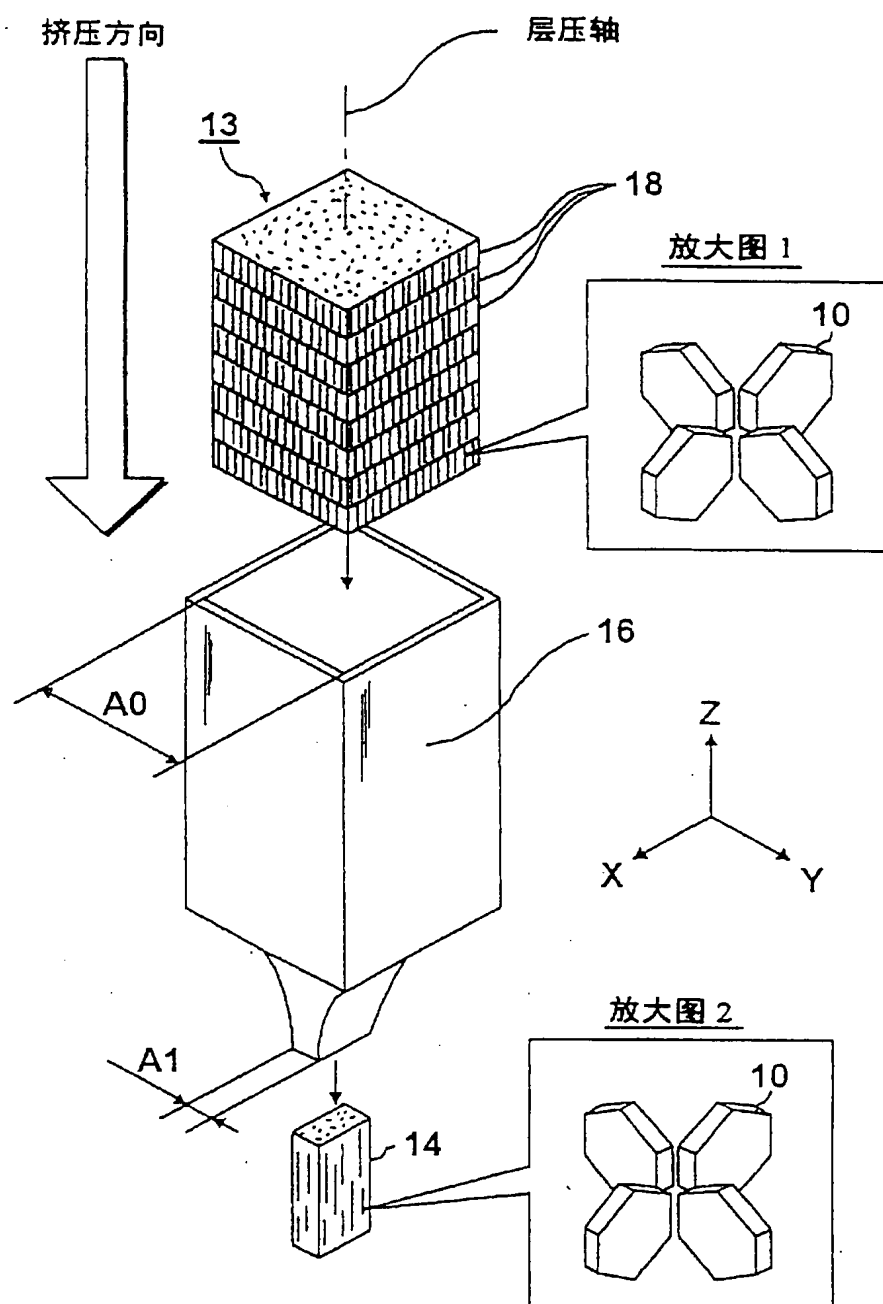


图 12

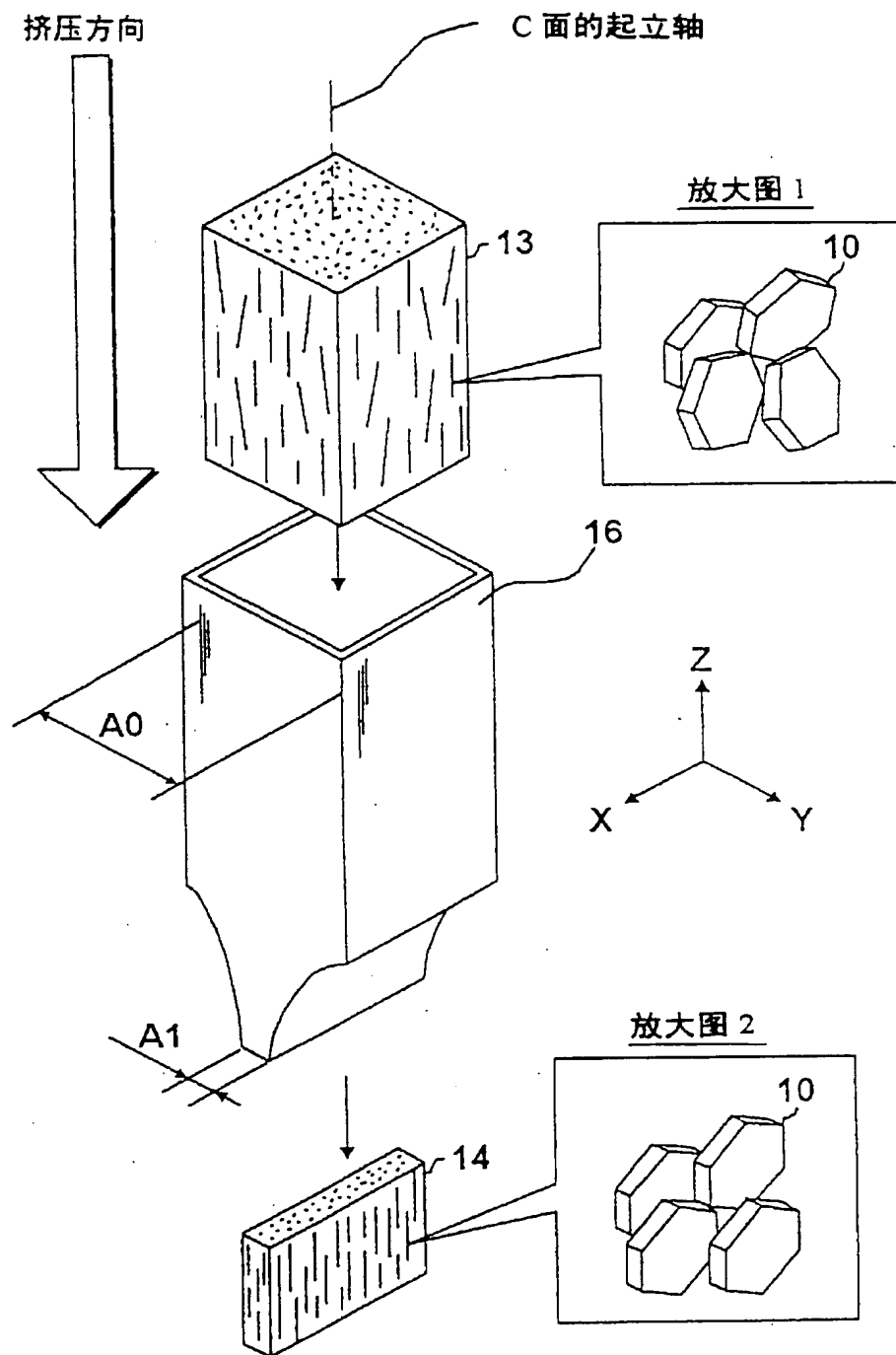


图 13

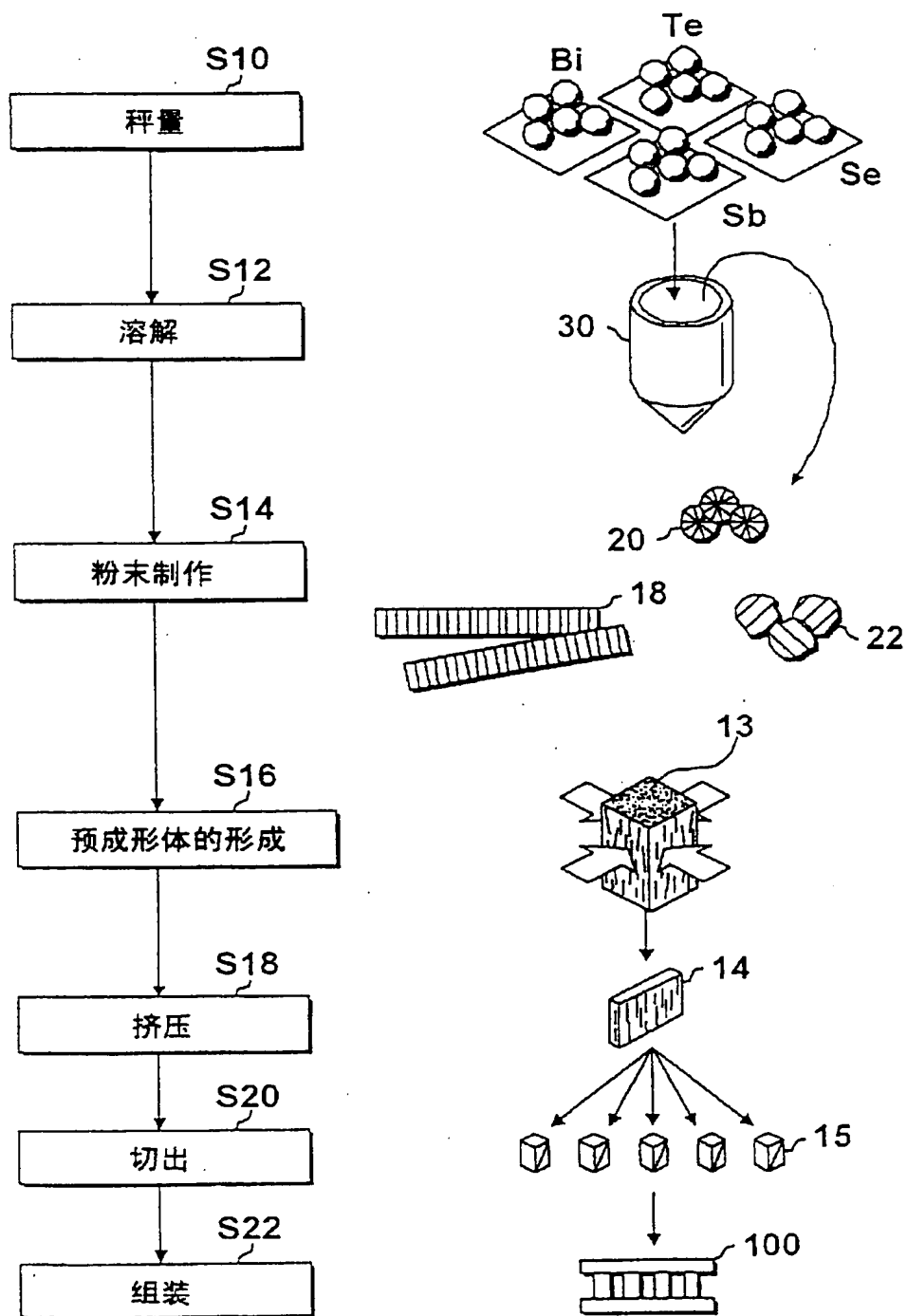


图 14

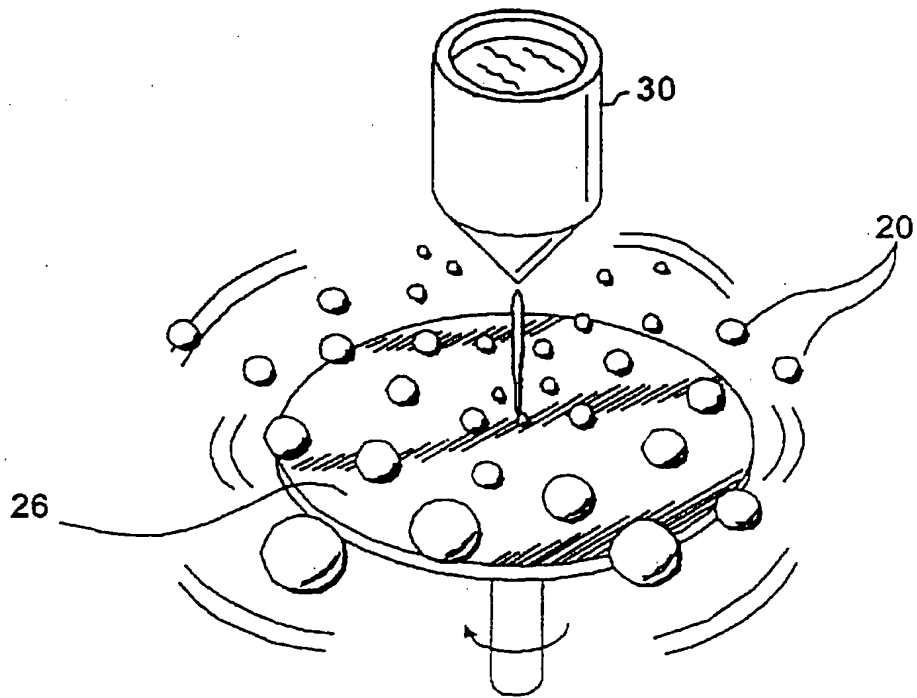


图 15

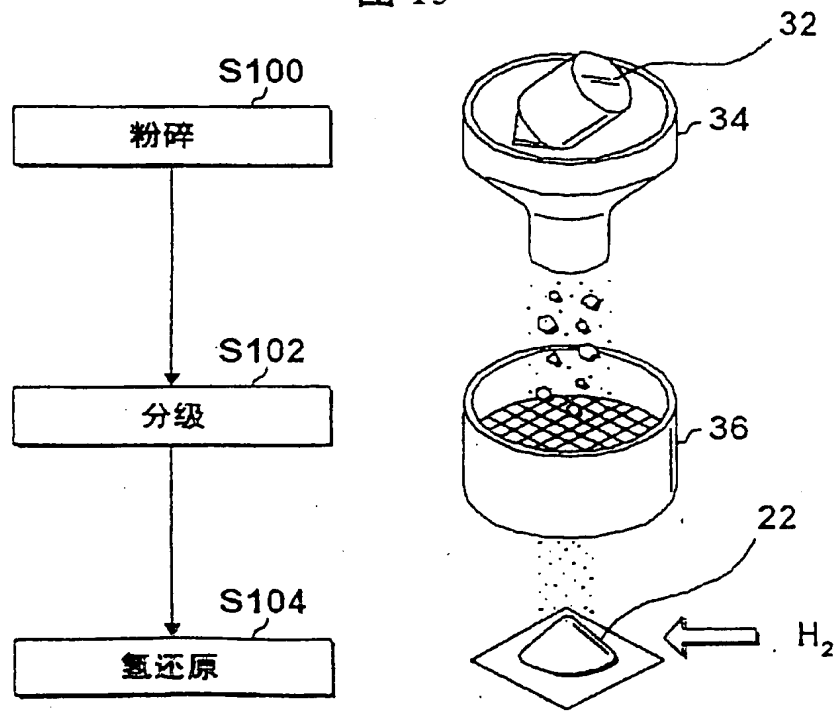


图 16

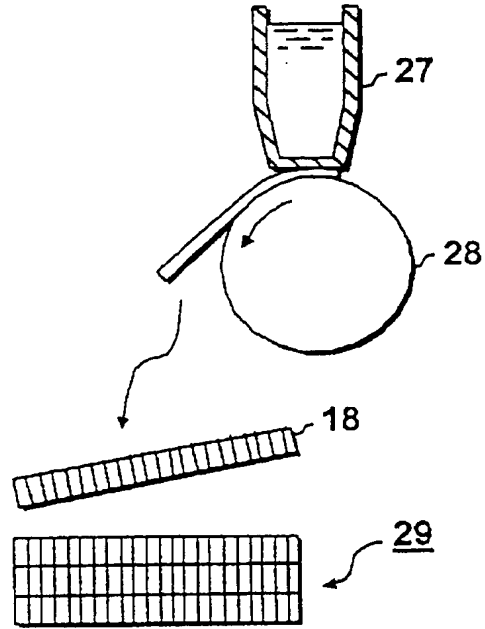


图 17

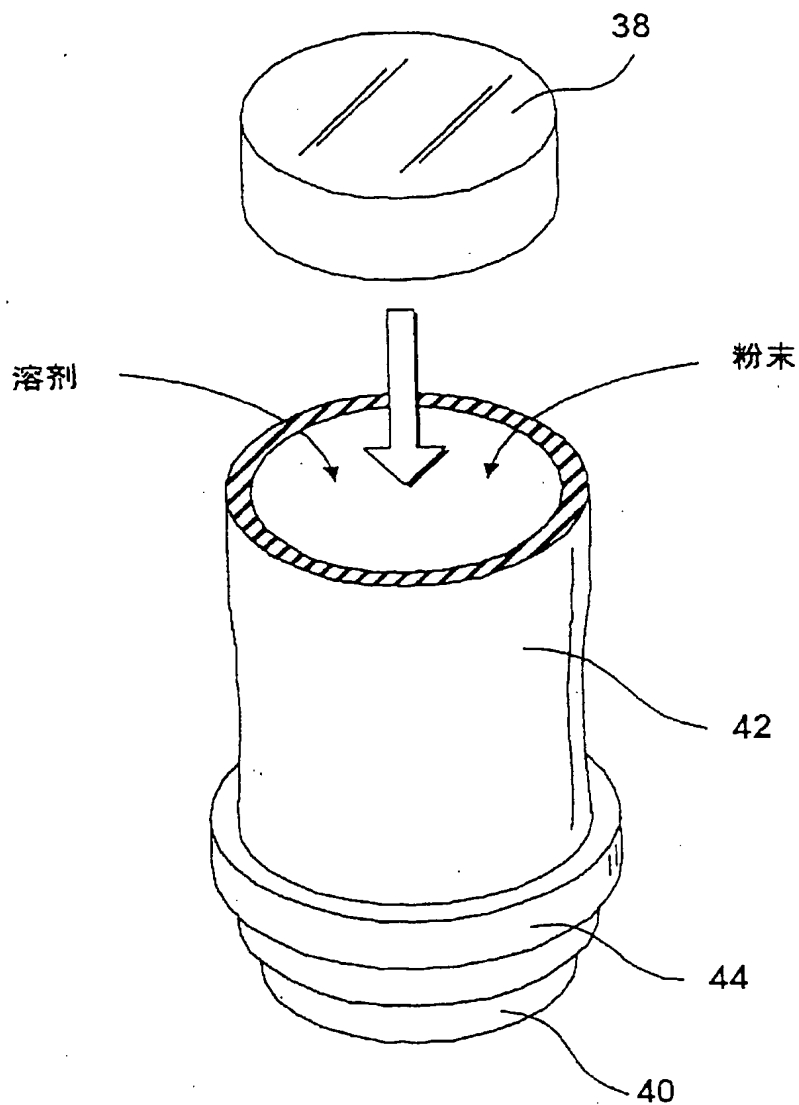


图 18

9.10.12

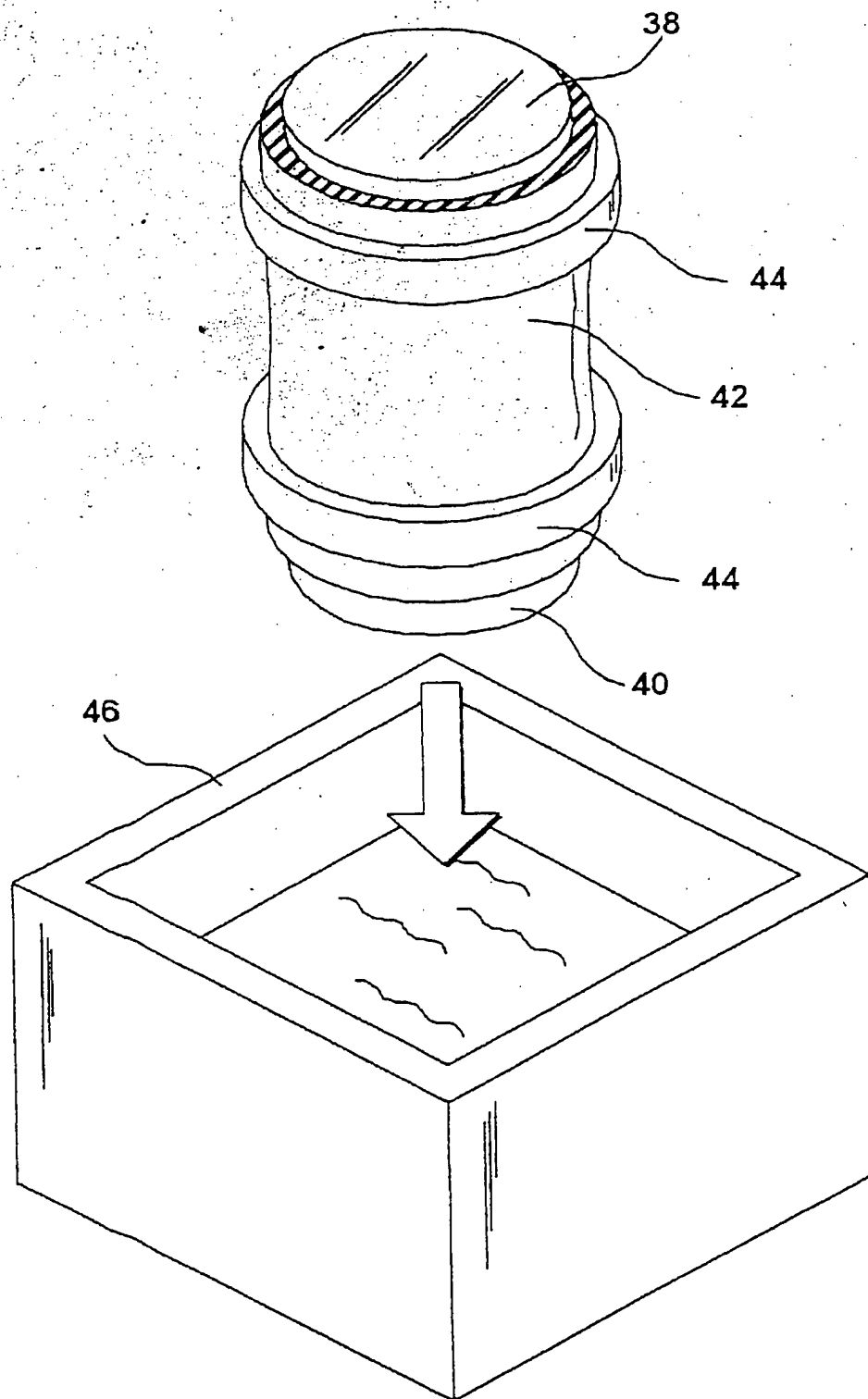


图 19

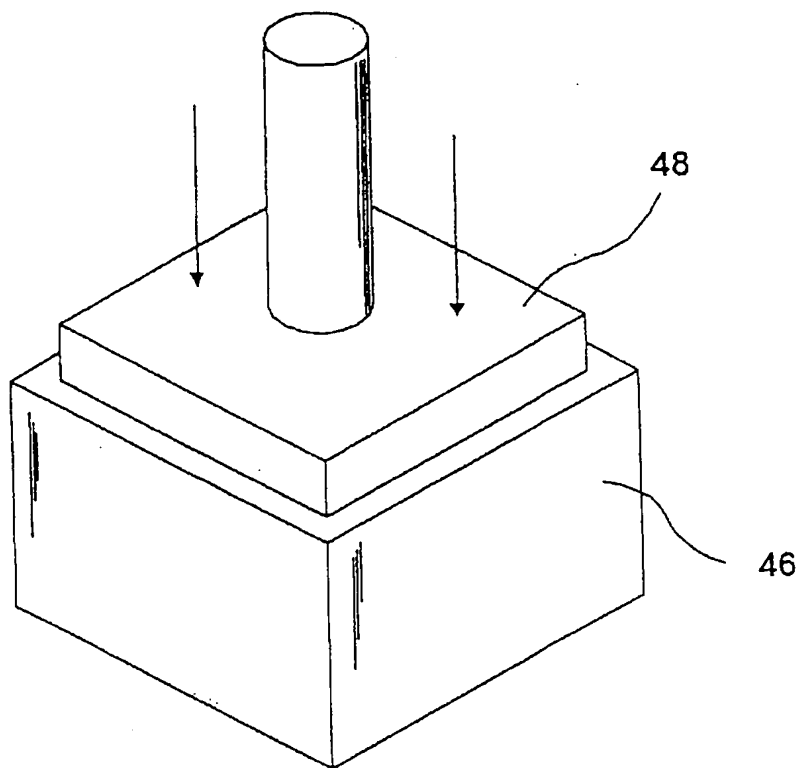


图 20

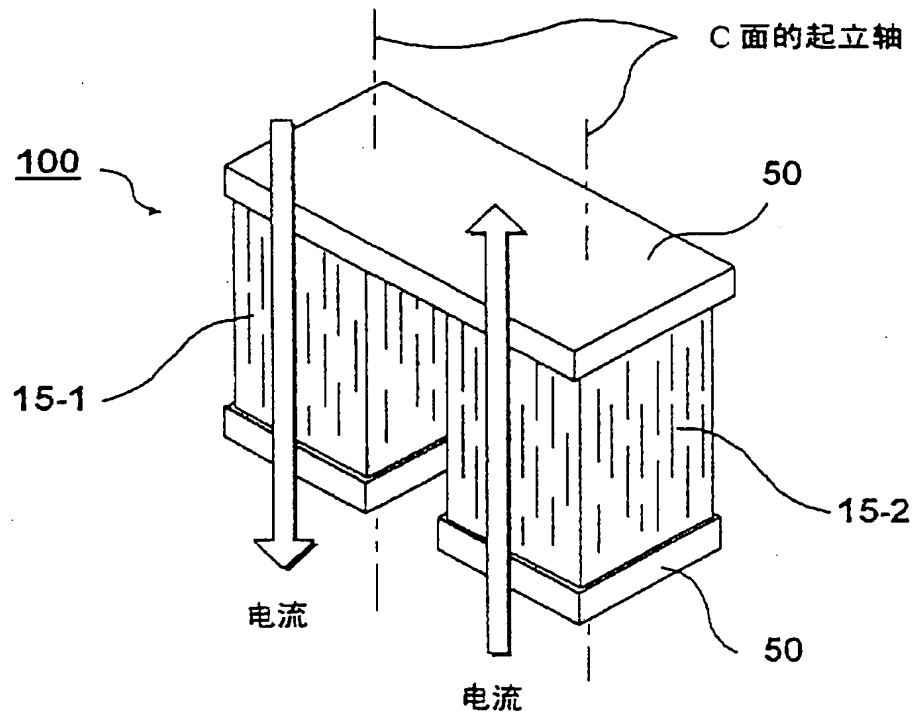


图 21

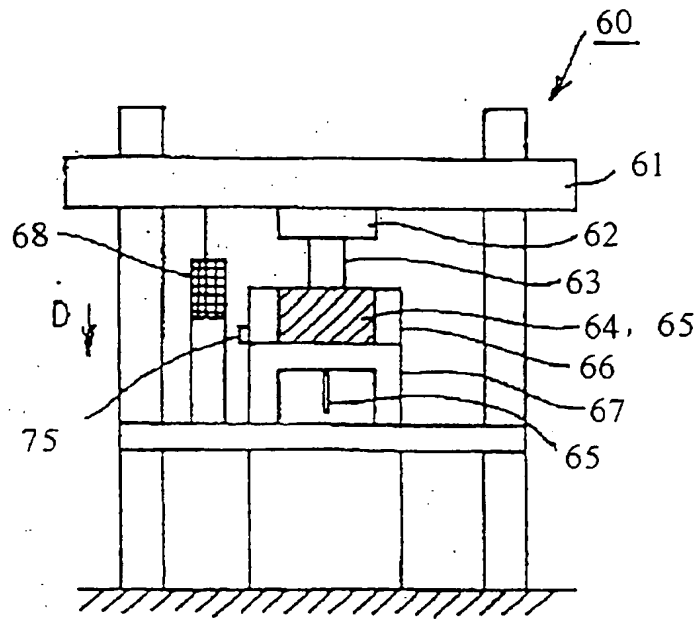


图 22

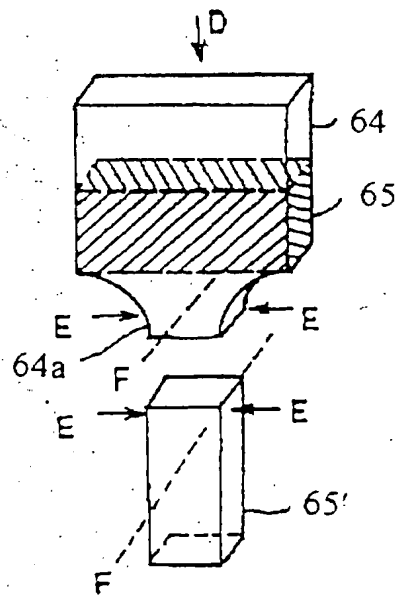


图 23

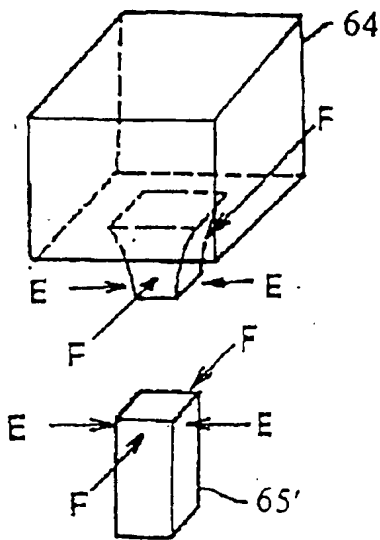


图 24

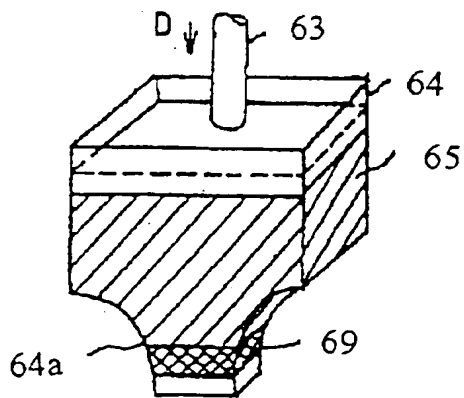


图 25

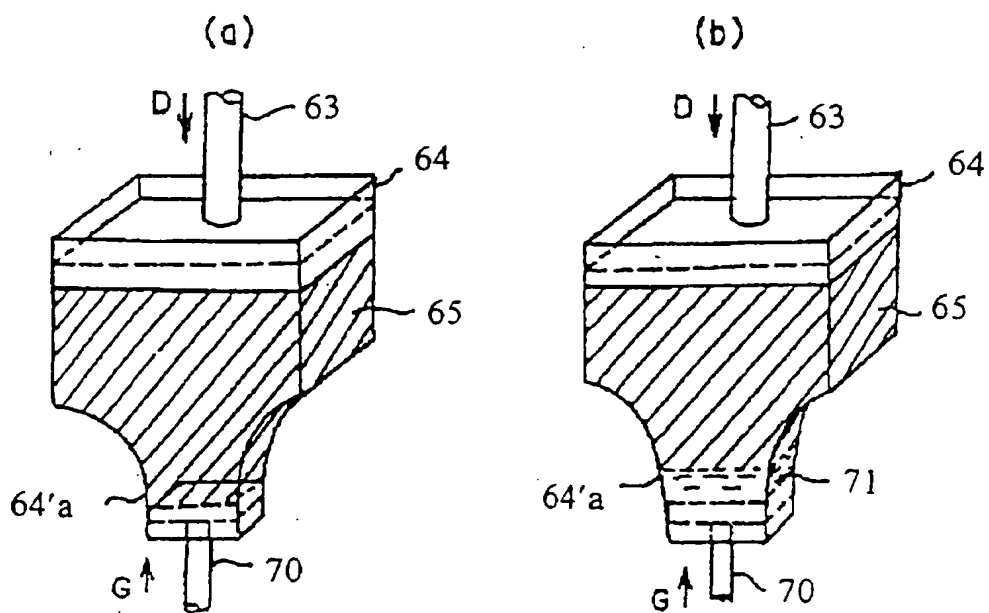
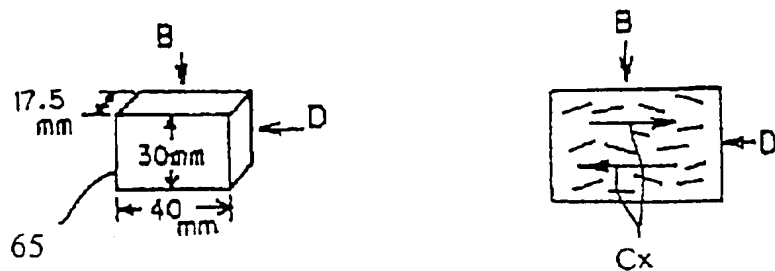
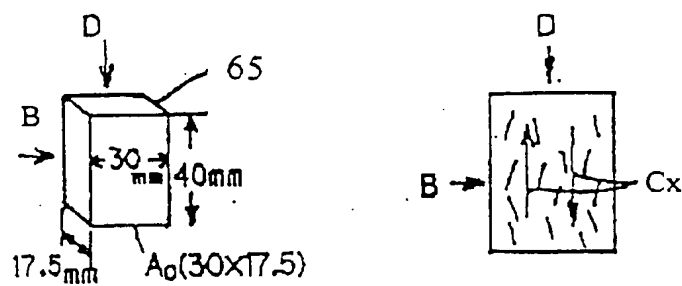


图 26

(a)



(b)



(c)

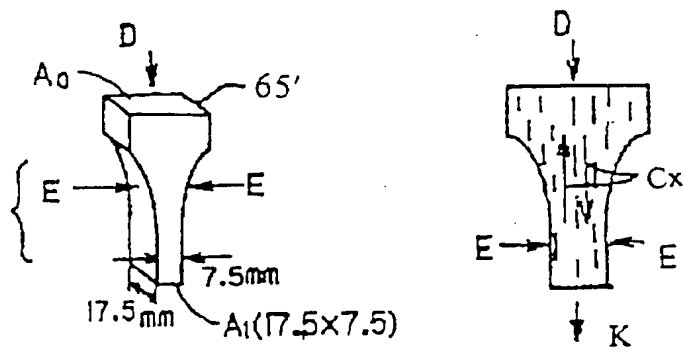


图 27

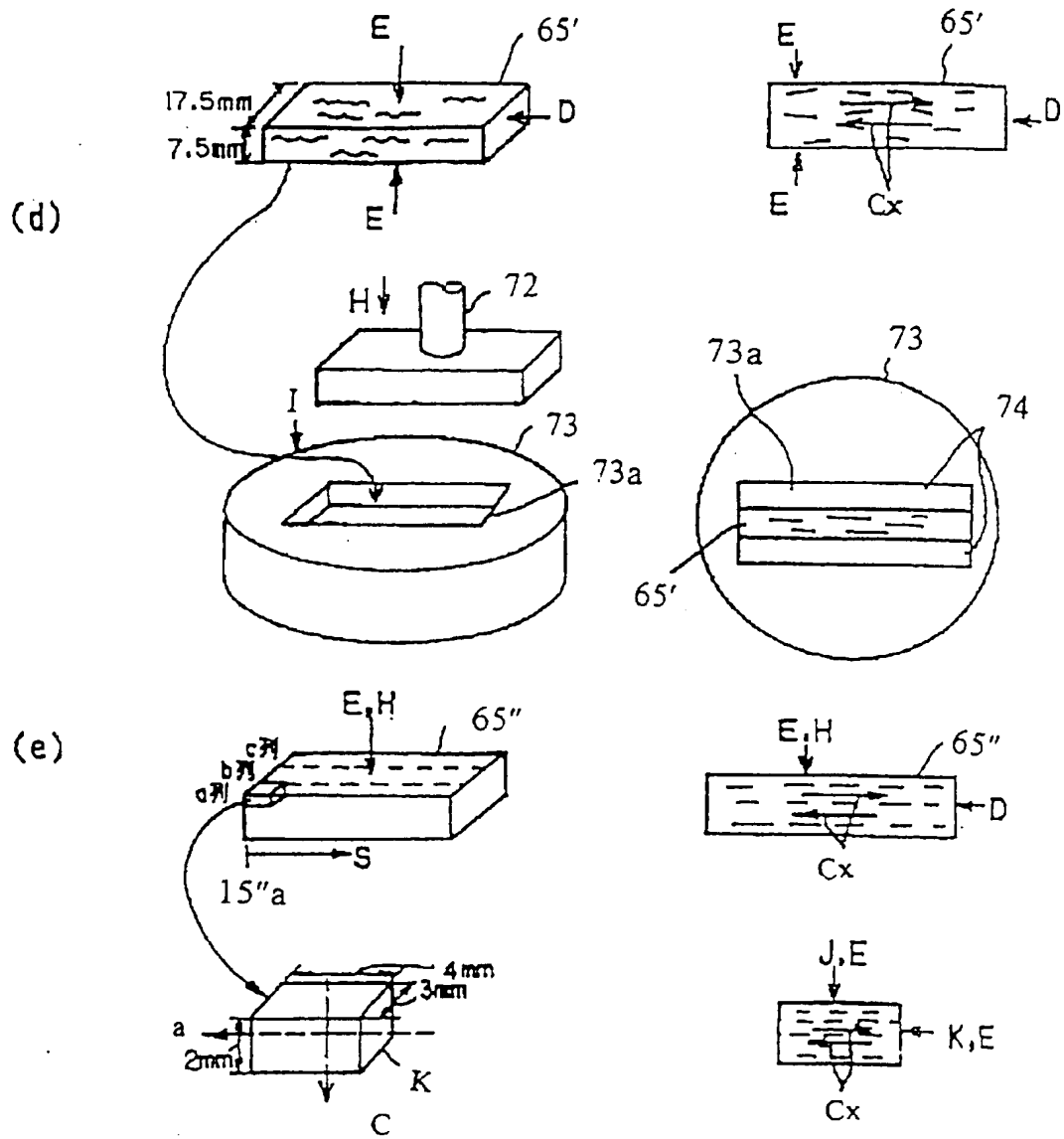


图 28

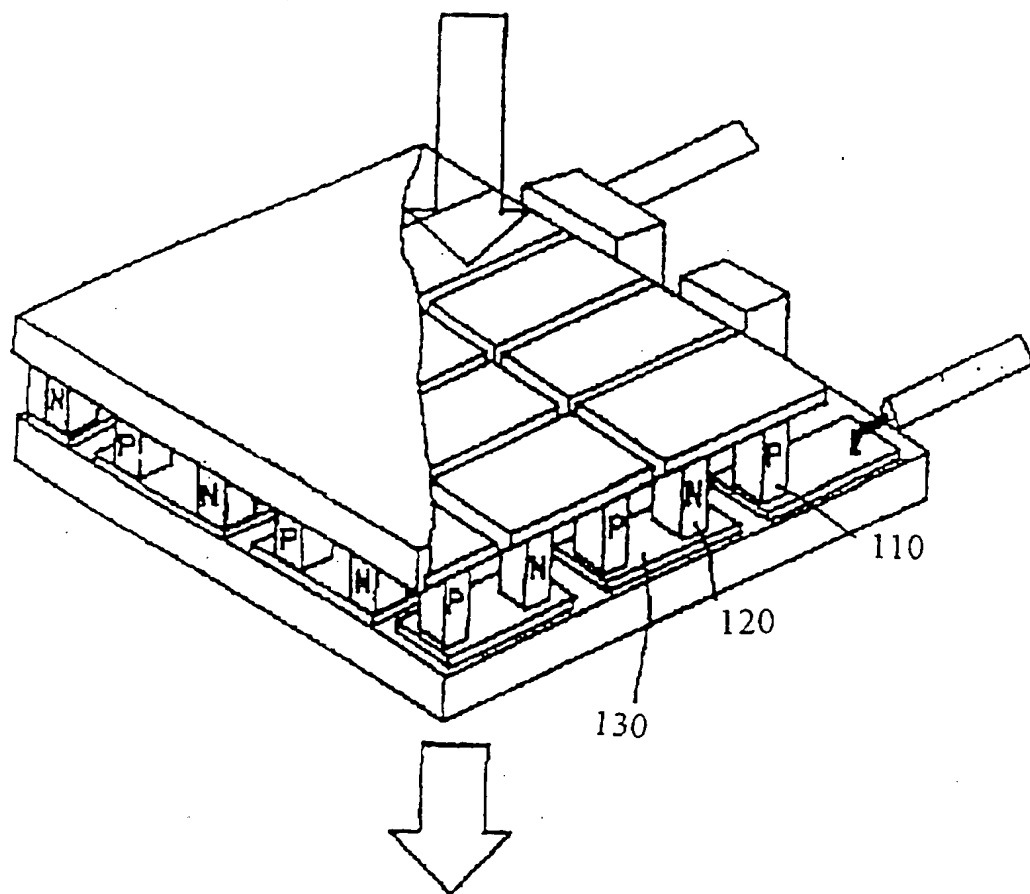


图 29

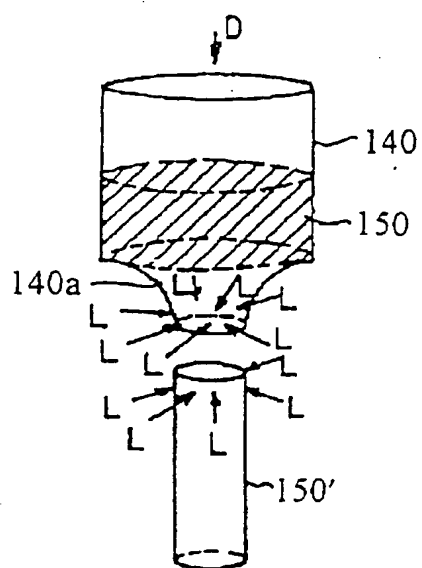


图 30

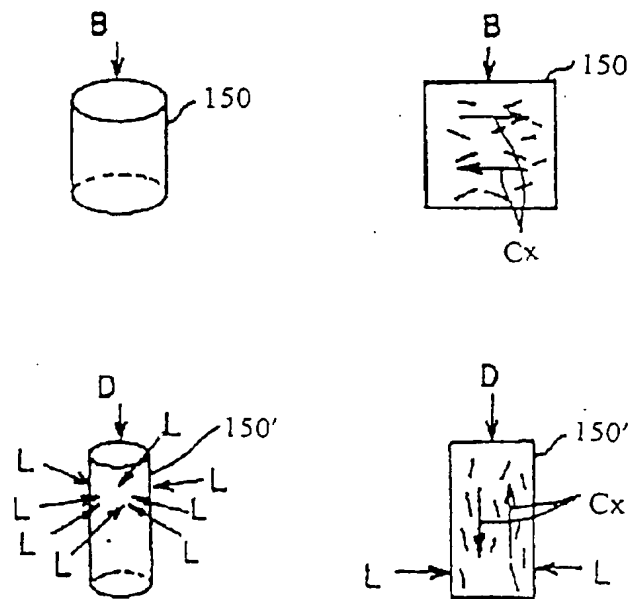


图 31

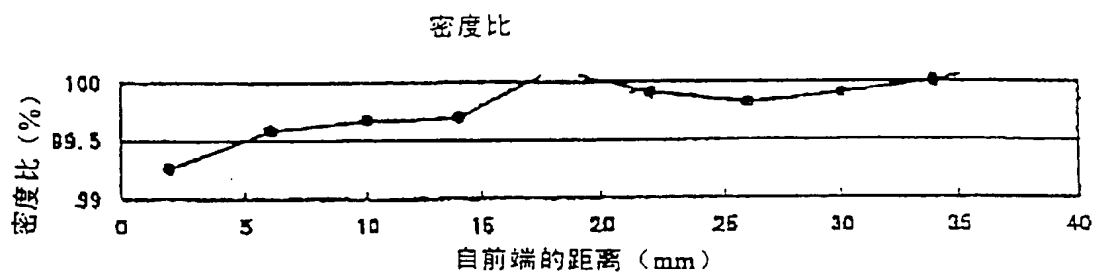


图 32

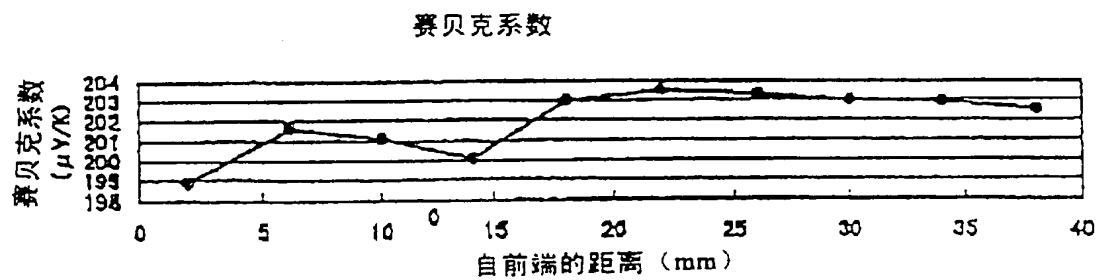


图 33

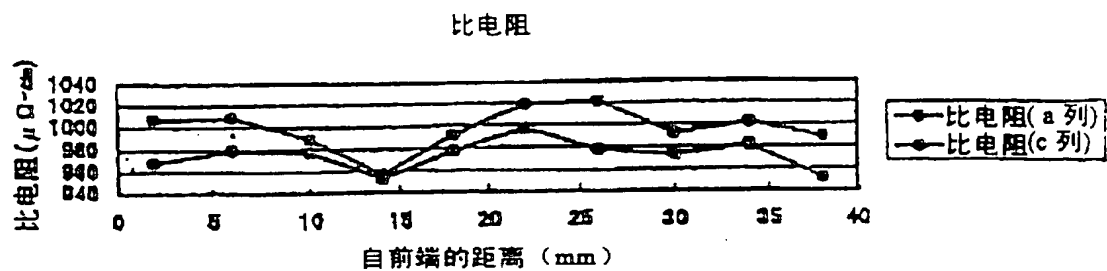


图 34

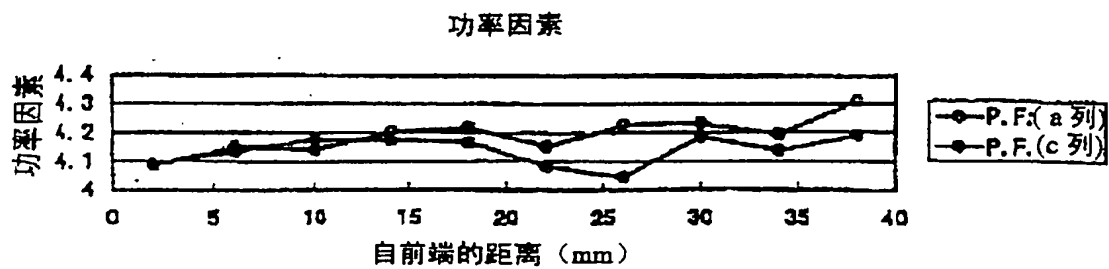


图 35

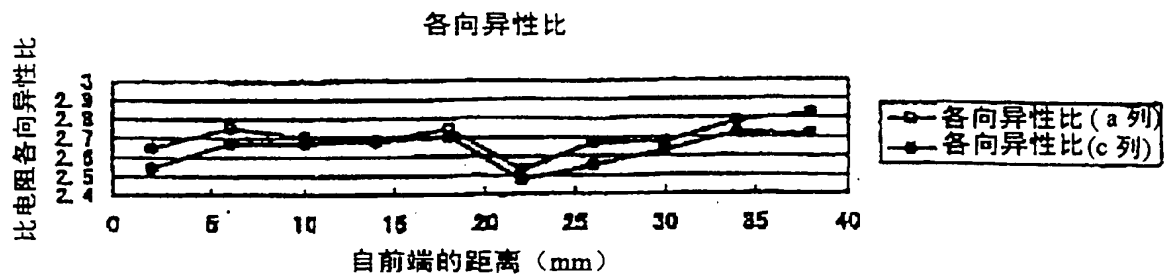


图 36

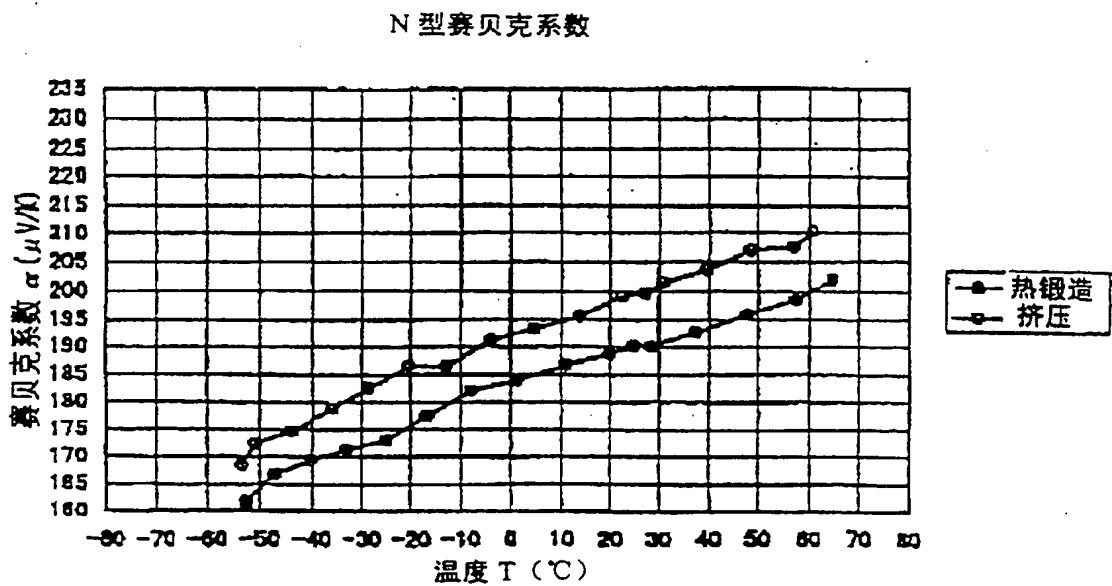


图 37

N型比电阻

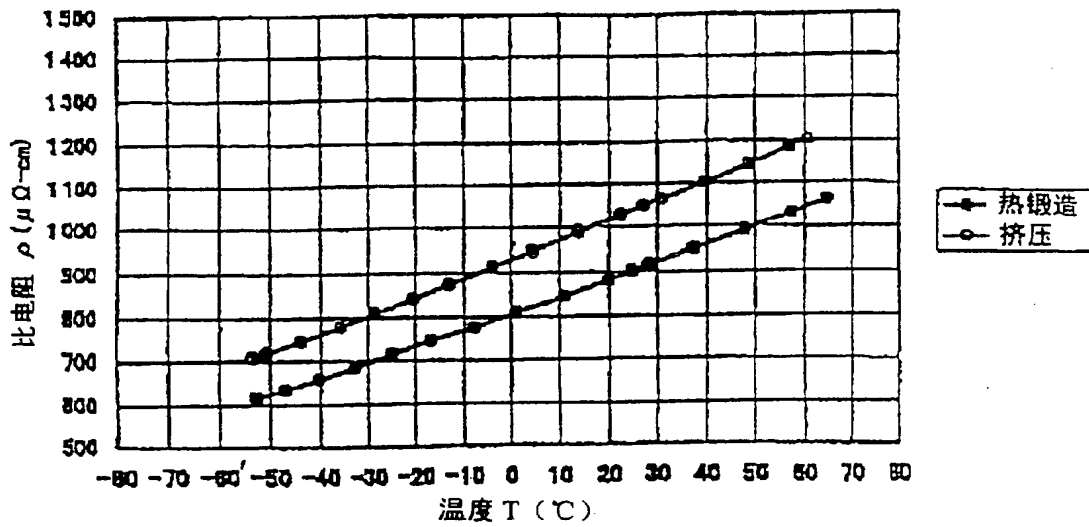


图 38

N型热导率

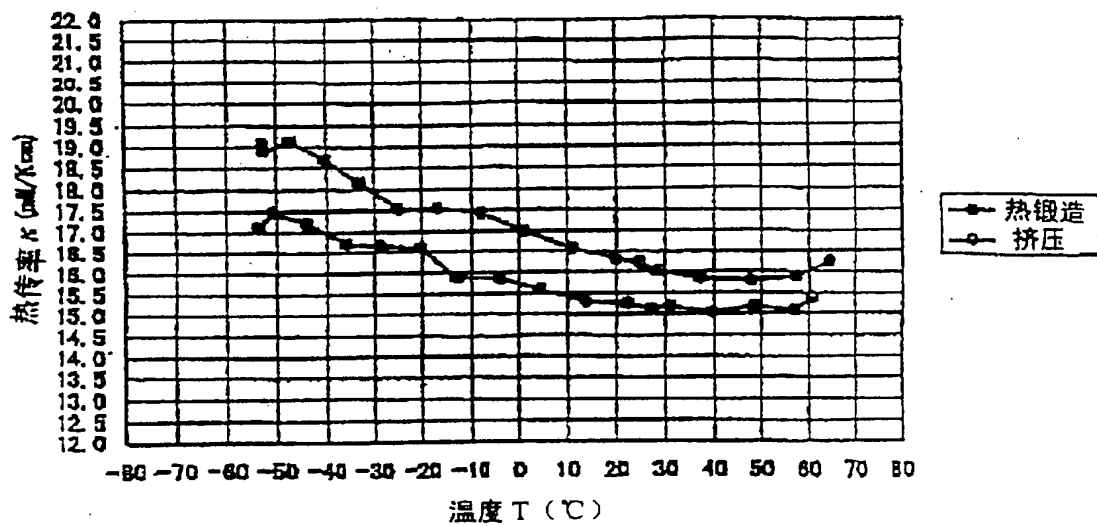


图 39

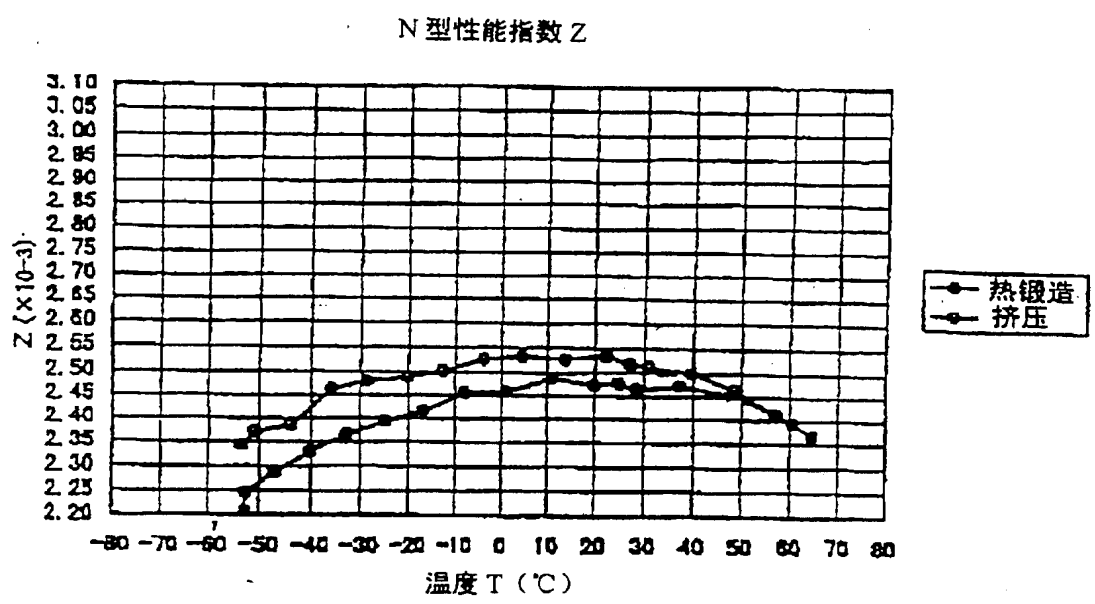


图 40

99.10.1

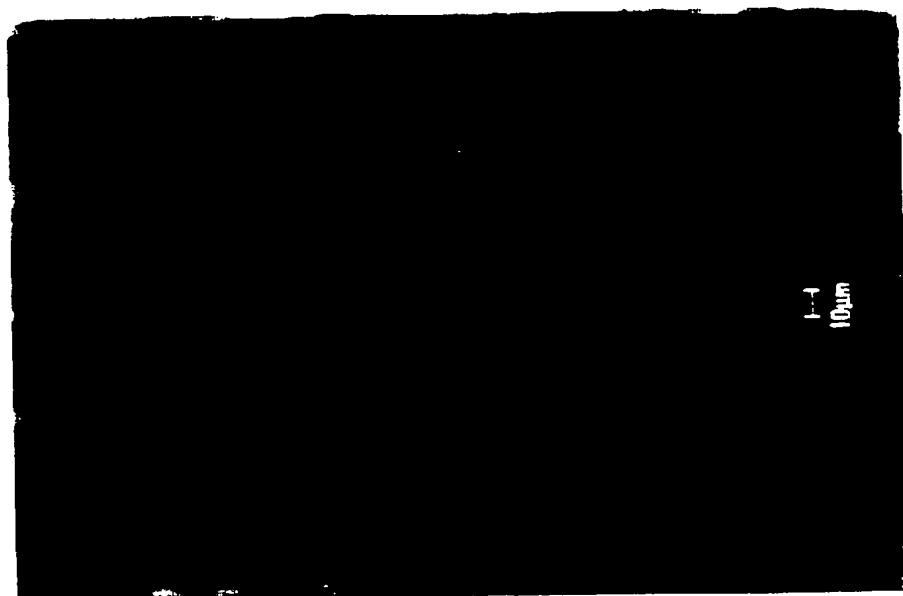


图 41

99.10.1

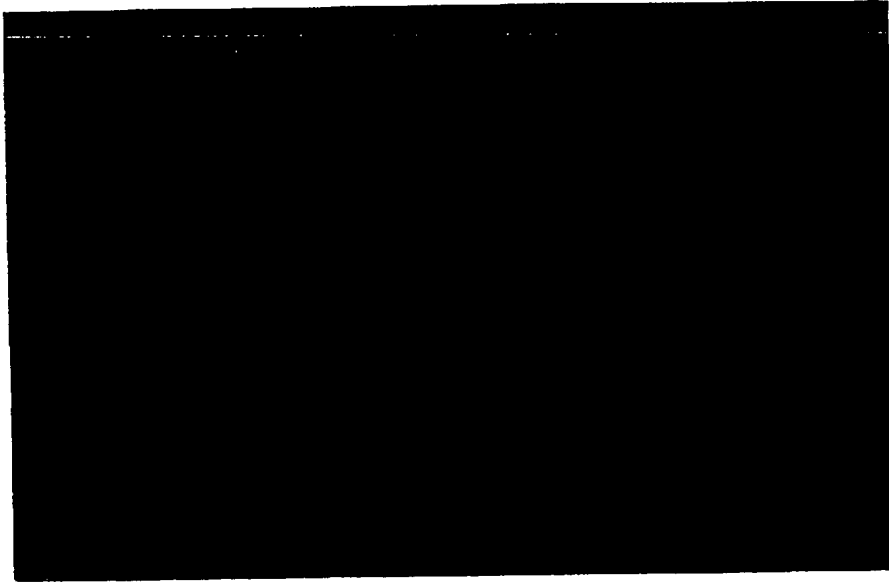


图 42